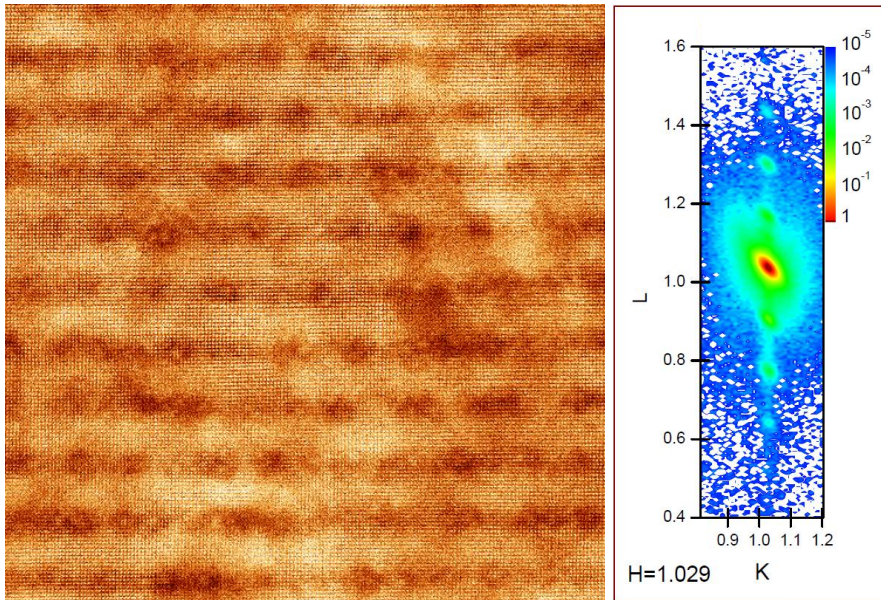


Vidrio de superespines de nanocristales de Co en multicapas Co/Ag crecidas por MBE



Memoria presentada para optar al grado
de Doctor en Ciencias Físicas por
Enrique Navarro Ramírez

Dirigida por:
Dra. María Alonso Prieto
Dr. Francisco Javier Palomares Simón

Tutor: **Prof. Dr. Félix Alejandro Gutiérrez Delgado**

- Imágenes de la portada pertenecientes a la multicapa $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]_{\times 32}$. Derecha: imagen HAADF- STEM; Izquierda mapa del espacio recíproco K/L alrededor de la dirección $[111]$ con $H=1.029$



“All those moments will be lost...in time, like...tears in rain” N6MAA10816

Agradecimientos:

Después de tantas medidas, tratamiento de datos, analizar, aplicar modelos, leer, escribir, correcciones, correcciones...y más correcciones...y alguna corrección más, tenía ganas de escribir estas líneas donde el encorsetado y rigor científico no aplica...ni es de rigor.

Agradecer al Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM-CSIC) por las infraestructuras y equipamientos puestas a mi disposición a lo largo de estos años.

Agradecer al Ministerio de Ciencia e innovación por la ayuda Predoctoral de Formación de Personal Ivestigador (MAT2007-66719-C03-02) y a los sucesivos contratos: Fenómenos dependientes del espín y del tiempo en materiales magnéticos basados en intercaras y nanoagregados, Control del guiado y la conmutación de excitaciones de espin para procesado magnonico: anisotropías de intercara y redes de motivos litografiados, dispositivos termoiónicos que me han permitido aprender, profundizar y desarrollarme en diferentes áreas.

Son muchas, muchísimas las personas que han estado presentes, y que de una u otra forma han aportado su grano de arena o pedrusco, en la finalización de este proyecto, desde los momentos que dominas el mundo hasta aquellos donde bajas a las caponeras.

Agradecer a mis directores de tesis, Dra. María Alonso y al Dr. Francisco Javier Palomares por la confianza depositada en mí para iniciar este proyecto, destacando que lo reflejado en esta memoria es solo una parte de los seis proyectos realizados durante estos años. Asimismo, mi agradecimiento al Prof. Dr. Félix Alejandro Gutiérrez como tutor de esta tesis.

Un buen grupo de trabajo es algo imprescindible en proyectos como éste donde la ilusión, las ganas de adentrarse en la investigación pura y ese largo etcétera de valores toman cierto sentido aunque el mundo siga siendo igual de pragmático. Mi agradecimiento muy especial a la Dra. Ana Ruiz por tantos y tantos consejos en todo lo relacionado con el equipo MBE, rayos X, estructura, espacio recíproco y tantas cosas aprendidas de la parte que más me gusta de este mundo que es cacharrear. Que sería esto sin un calambrazo de vez en cuando, una fuga omnipresente, bridas y un largo etcétera.

Agradecimiento muy especial al Prof. Jesús María González por tantos consejos, explicaciones no solo en temas relacionados con el magnetismo, la oportunidad y confianza brindada en varias colaboraciones de proyectos en los cuales no he dejado jamás de aprender, y cuanto más escuchaba y leía menos sabía. Agradecer al catedrático Federico Cebollada por sus consejos, opiniones y disposición en éste y otros proyectos. A Unai Udiroz por el mutuo apoyo estos últimos años, trabajar codo con codo en varios proyectos, resolviendo muchos retos en el laboratorio, medidas, etc. Muchas personas son las que he colaborado, han aportado consejos, echado una mano, opiniones en cafés, congresos, celebraciones de tesis, encuentros en pasillos, etc. Mi agradecimiento al Prof. José Luis Sacedón, Prof. María del Puerto Morales, Dr. Enrique Vasco y Luis Miguel Balo.

Pero no solo de un buen grupo se alimenta uno. El despacho es ese pequeño bunker donde se pasan bastantes horas, no superan las horas en las mazmorras (planta sótano) donde se encuentran algunos equipos, y sin duda los compañeros son otro de los pilares de apoyo importante para temas científicos, administrativos y todo lo que engloba la investigación, buscando respuestas y consejo sobre experimentos, formulas, ajustes, publicaciones, estética en los posters y presentaciones, etc. Todo esto está muy bien pero...seamos sinceros...las cervezas, las tapas...más cervezas...la penúltima cerveza y el desahogarse/desconectar es la verdadera argamasa del despacho y el resto de despachos...pues la cerveza no entiende de fronteras. Mi agradecimiento es para todas esas personas con quien he compartido muchas cervezas, vinos, vermouth, con sus tapas...Leandro, Unai, David, José, Rebeca, Leo, Irene, Sandra, Juan José, Adri, Rafa, Paloma, Alejandro, Nacho, Ricardo, Elena, Manu, Oscar, Carlos...muchacha gente que acaba conociendo tus claros/oscuros donde se forja una amistad más allá de ese bunker. Sin todas estas personas...sin olvidar a la cerveza/vino/vermú...esta tesis no habría sido posible.

Este proyecto no sería el que es sin las diferentes colaboraciones con las que ha contado. Agradecer a Prof. Germán Castro, Dr. Juan Rubio-Zuano y, en especial, a Dra. Pilar Ferrer por el soporte, consejos, ayuda y disposición en las diferentes medidas realizadas en la línea BM25 –SpLine del ESRF-Grenoble (Francia). Agradecimiento a Dr. Cesar Magén y el equipo del LMA (Laboratorio de Microscopías Avanzadas) por la preparación/medidas y análisis de las diferentes imágenes de STEM realizadas en el INA (Instituto de Nanociencia de Aragón) del departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza & Fundación ARAID. Agradecimientos al Prof. Benjamín Martínez, Dr. Lluís Barcells y Bernat Bozzo por las medidas de SQUID y PPMS realizadas en el LTM (Low Temperature and Magnetometry Service) en el ICAMB (Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona), y por los innumerables consejos y tiempo dedicado al análisis de las medidas durante mi estancia allí y posteriormente. Agradecer a Andrés Valera por las diferentes medidas de SEM realizadas en el ICMM.

El entorno más cercano es el más consciente de esos momentos buenos y malos, los amigos que te conocen de toda la vida...que en mi caso son compañeros de armas...de dados en ese hobby llamado warhammer 40k al que dedicamos tiempo viajando a todo GT que se presenta en nuestro camino. Esas reuniones semanales donde se charla de todo pero sobre todo del hobby. Gracias a ellos he cambiado de aires, tomado aire aunque fueran algunas horas o fines de semana para volver a la carga como viejos tercios que somos en este hobby. El agradecimiento a Guille, David, José Luis, Julio, Andrés, Pellon y, en especial, a Rodrigo cuyo tiempo dedica a cuidar a Carolo cuando me toca pasar el fin de semana fuera tirando dados.

Mi agradecimiento muy muy especial, a alguien que logra romper mis esquemas, desconectarme absolutamente de todo, alguien que me ha “secuestrado” cuando lo necesitaba...vinos, viajes, bici...no hacen falta más palabras pues lo mío no es escribir sino plasmar ese agradecimiento/inspiración/provocación/locura/admiración a base de muchos trazos en un papel y así está reflejado al inicio de esta tesis...gracias Eva.

Cuando todo falla en la última línea de defensa están los que mejor te conocen...los más cercanos, los que te han visto crecer. Sin ellos nada habría sido posible. Mi agradecimiento más profundo a mi familia, teniendo siempre el contrapunto en ellos...mi madre, Asunción, con los pies en la tierra, mi padre, Enrique, volando en su nube y cual balanza de la justicia, mi hermana, Raquel. Desde año y medio hay cierto “bicho”, Carolo, que comparte cada momento conmigo al que también doy las gracias por ayudarme a pensar en otras cosas y siempre sacarme una sonrisa.

Índice

	Pag.
Capítulo 1: Introducción.....	(1)
Capítulo2: Técnicas experimentales.....	(9)
2.1-Técnicas de crecimiento: Epitaxia por haces moleculares (MBE).....	(11)
2.2 Técnicas de caracterización “ <i>in-situ</i> ”.....	(22)
2.2.1 Difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante (RHEED).....	(22)
2.2.2 Difracción de electrones de baja energía (LEED).....	(31)
2.2.3 Espectroscopía de electrones Auger (AES).....	(34)
2.3 Técnicas de caracterización “ <i>ex-situ</i> ”.....	(38)
2.3.1 Difracción y reflectometría de rayos X (XRD, XRR).....	(38)
2.3.2 Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).....	(49)
2.3.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	(53)
2.3.4 Microscopía electrónica de transmisión de barrido (STEM)...	(54)
2.3.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	(55)
2.3.6 Magnetometría de muestra vibrante (VSM).....	(59)
2.3.7 Interferencia cuántica de superconducción (SQUID).....	(60)
Capítulo 3: Crecimiento y caracterización estructural, morfológica y química.....	(63)
3.1 Esquema.....	(65)
3.2 Preparación del sustrato.....	(70)
3.3 Crecimiento.....	(78)
3.3.1 Condiciones de crecimiento.....	(78)
3.3.2 Medidas “ <i>in-situ</i> ”.....	(78)
3.3.3 Medidas “ <i>ex-situ</i> ”.....	(89)
3.4 Conclusiones.....	(109)

Capítulo 4: Propiedades magnéticas.....	(111)
4.1 Sistemas Granulares.....	(111)
	Pag.
4.2 Análisis General.....	(119)
4.2.1 Dependencia térmica de la histéresis baja campos magnéticos saturantes.....	(119)
4.2.2 Dependencia térmica de la imanación.....	(140)
4.3 Conclusión.....	(147)
Capítulo 5: Caracterización magnética detallada: Grupo I.....	(151)
5.1 Introducción: comportamiento tipo vidrio de espín.....	(153)
5.1.1 Vidrios de espín canónico (<i>Spin Glass</i>).....	(155)
5.1.2 Fenomenologías “tipo vidrio de espín” en sistemas de nanopartículas (NPs) y en multicapas magnéticas.....	(161)
5.1.3 Susceptibilidad AC, línea AT y gráficos de Henkel.....	(167)
5.2 Multicapas del Grupo I.....	(179)
5.2.1 Análisis pormenorizado: resultados y discusión.....	(179)
5.3 Conclusión.....	(202)
Capítulo 6: Caracterización magnética detallada: Grupo III.....	(209)
6.1 Introducción: Fenomenología “ <i>Exchange bias</i> ” (EB).....	(211)
6.2 Características Grupo III de multicapas.....	(215)
6.3 Análisis de la fenomenología observada.....	(222)
-Análisis de la fenomenología EB y posible envejecimiento.....	(223)
-Medidas Magnéticas FC.....	(223)
- Análisis XPS de la composición en profundidad.....	(230)
6.4 Conclusiones.....	(250)
Capítulo 7: Conclusiones generales.....	(255)

Capítulo 1: Introducción.

Capítulo 1: Introducción.

La tesis aborda el estudio de heteroestructuras magnéticas con interés científico-tecnológico obtenidas mediante la técnica de “Epitaxia por Haces Moleculares” o MBE (“Molecular Beam Epitaxy”). En particular, se han estudiado multicapas de Ag y Co crecidas sobre sustratos monocristalinos de MgO(001). El estudio incluye la obtención de estas multicapas, su caracterización estructural, química y morfológica, y la investigación de sus propiedades magnéticas. A continuación se expone brevemente el contexto que motiva este trabajo y los objetivos del mismo.

En los últimos años se ha prestado gran atención al estudio de heteroestructuras y sistemas nanoestructurados que incluyen materiales magnéticos. Los sistemas que combinan capas o conjuntos de nanopartículas de un material ferromagnético (FM) y otro no ferromagnético atraen interés, tanto desde el punto de vista fundamental, como por las especiales propiedades magnéticas y de transporte que algunos de ellos presentan (por ejemplo, magneto-resistencia elevada, fuerte anisotropía perpendicular, ...), con gran potencial de cara a aplicaciones tecnológicas. Las heteroestructuras han resultado así interesantes para tecnologías de almacenamiento y grabación de información, en particular las de alta/ultra alta densidad, cabezas lectoras, sensores magnéticos, válvulas de espín, etc. Entre estos sistemas, las multicapas metálicas de metales ferromagnéticos (Fe, Co, Ni,...), o sus aleaciones, con capas de espaciadores metálicos no ferromagnéticos (Cu, Ag, Pt, Cr, ...), constituyen un caso especialmente significativo a nivel histórico, por la alternancia periódica de acoplamientos paralelos y antiparalelos entre las capas ferromagnéticas reportada al variar el espesor del espaciador y la magnetoresistencia gigante (GMR) asociada, en cuyo contexto se inscribe el premio Nobel de Física de 2007. Un interés añadido, al usar Au o Ag como metal espaciador, es la posibilidad de combinar efectos magnéticos y plasmónicos.

Las propiedades magnéticas de los sistemas multicapa magnéticos son complejas y abarcan un amplio espectro fenomenológico, habiéndose reportado, tanto la mencionada alternancia de acoplo paralelo y antiparalelo como la presencia de una única fase FM, superparamagnética o de fases tipo vidrio de espín. Este último comportamiento se ha observado, por ejemplo, en multicapas metal-aislante discontinuas dependiendo de la composición y el espesor de las distintas capas o del tamaño y separación de las partículas magnéticas (cuando las capas magnéticas son de tipo granular). Las condiciones de crecimiento, los sustratos usados y los propios métodos de crecimiento parecen influir también de forma significativa, permitiendo variar los tamaños, el entorno e incluso las características cristalinas de las fases magnéticas y, por tanto, las propiedades finales del sistema.

Entre las multicapas metálicas, las de Co/Ag constituyen en cierta forma un sistema atípico y controvertido. Por ejemplo, a diferencia de las multicapas Co/Cu(001), en las que el acoplo oscilante FM/AF al variar el espesor de la capa espaciadora es un fenómeno ampliamente reconocido, en las multicapas Co/Ag no existe consenso consolidado al respecto. De hecho, varios trabajos sólo reseñan cambios de la magneto-resistencia con el espesor del espaciador asociados al tamaño y separación de las partículas magnéticas, en un contexto muy similar al de los sólidos granulares. Estudios de multicapas metálicas apuntan a que en el sistema Co/Ag e incluso en otros menos controvertidos, como Co/Cu(001), la estructura y morfología de las capas (incluyendo el carácter granular) tienen un papel relevante en las propiedades magnéticas y de transporte.

Por todo ello, el objetivo central de la tesis es realizar un estudio sistemático y detallado de multicapas Co/Ag crecidas por MBE, con periodicidad controlada y distintos espesores de las capas del metal magnético y del espaciador por periodo (rango nanométrico o subnanométrico), y con capas de alta calidad cristalina en la orientación (001). La preferencia por esta orientación (001) de Co se debe por un lado, a que el sistema Co/Cu(001) es uno de los más ampliamente estudiados, en este contexto, en la bibliografía de multicapas metálicas, y por otro lado, porque multicapas Co/Ag con orientación (111) y capas delgadas de Co, crecidas por MBE sobre sustratos de Si(111), habían sido ya obtenidas y analizadas en este grupo de investigación. Además, en este trabajo se ha puesto el foco en: i) sistemas con capas de Co de pequeño espesor, donde el comportamiento magnético reportado resulta más interesante o controvertido, y la posibilidad de capas discontinuas o granulares parece mayor; ii) emplear un amplio abanico de técnicas y experimentos en la caracterización estructural, química y morfológica de las muestras y en el estudio de las propiedades magnéticas, analizando la posible interrelación entre esas características y el comportamiento magnético observado, así como la dependencia con el espesor de las capas y la concentración de cobalto.

En el capítulo 2 se describen las principales técnicas usadas para el crecimiento y la caracterización de las multicapas. En el capítulo 3 se centra en el crecimiento y se discuten los resultados del estudio morfológico, químico y estructural. En el capítulo 4 se presentan y discuten los resultados del estudio magnético realizado en todas las muestras, analizando su dependencia con la concentración nominal de Co y el espesor nominal de Co por periodo. En base a estos resultados, las muestras pueden agruparse en tres grupos principales. En los capítulos 5 y 6 se investigan dos de estos grupos (grupo I y grupo III, respectivamente) en más detalle, incluyendo otros tipos de técnicas y experimentos. Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las principales conclusiones de la tesis.

Referencias:

- ¹ Pratt, W. P. *et al.* Perpendicular giant magnetoresistances of Ag/Co multilayers. *Physical Review Letters* 66, 3060-3063 (1991), doi:10.1103/PhysRevLett.66.3060 .
- ² Araki, S., Yasui, K. and Narumiya, Y. Giant magnetoresistance and oscillatory magnetic coupling of evaporated and MBE-grown Co/Ag multilayers. *Journal of the Physical Society of Japan* 60, 2827-2830 (1991); doi:10.1143/jpsj.60.2827
- ³ Etienne, P., Massies, J., Lequien, S., Cabanel, R. and Petroff, F. Molecular-beam epitaxial-growth of Cr/Fe, Ag/Fe, Ag/Cr AND Ag/Co superlattices on MgO (001) substrates. *Journal of Crystal Growth* 111, 1003-1010 (1991); doi:10.1016/0022-0248(91)91122-q .
- ⁴ Araki, S. Magnetism and transport-properties of evaporated Co/Ag multilayers. *Journal of Applied Physics* 73, 3910-3916 (1993); doi:10.1063/1.352879.
- ⁵ Kingetsu, T. and Sakai, K. Perpendicular magnetic-anisotropy and structures of epitaxial Co/Ag and Co/Au metallic superlattices. *Journal of Applied Physics* 73, 7622-7626 (1993); doi:10.1063/1.353959.
- ⁶ Sakai, K. and Kingetsu, T. Structures of Co/Ag metallic superlattices grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Crystal Growth* 126, 184-198 (1993); doi:10.1016/0022-0248(93)90025-r
- ⁷ Vanalphen, E. A. M., Vanheijden, P. A. A. and Dejonge, W. J. M. Structural and magnetic-properties of Co/Ag multilayers. *Journal of Applied Physics* 76, 6607-6609 (1994); doi:10.1063/1.358208
- ⁸ Vanalphen, E. A. M. and Dejonge, W. J. M. Granular Co/Ag multilayers - relation between nanostructure, magnetic and transport-properties. *Physical Review B* 51, 8182-8192 (1995); doi:10.1103/PhysRevB.51.8182
- ⁹ Loloe, R., Schroeder, P. A., Pratt, W. P., Bass, J. and Fert, A. Giant magnetoresistance in Ag/Co and Cu/Co multilayers with very thin Co layers. *Physica B* 204, 274-280 (1995); doi:10.1016/0921-4526(94)00274-y.
- ¹⁰ Angelakeris, M. *et al.* Structural and giant magnetoresistance characterization of Ag-Co multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 165, 334-337, doi:10.1016/s0304-8853(96)00546-x (1997).
- ¹¹ Veres, T., Cai, M., Cochrane, R. W. and Roorda, S. Ion-beam modification of Co/Ag multilayers I: Structural evolution and magnetic response. *Journal of Applied Physics* 87, 8504-8512, doi:10.1063/1.373570 (2000).

- ¹² Veres, T. *et al.* Ion-beam modification of Co/Ag multilayers II: Variation of structural and magnetic properties with Co layer thickness. *Journal of Applied Physics* 87, 8513-8521 (2000), doi:10.1063/1.373571.
- ¹³ Angelakeris, M. *et al.* GMR study leading to sensor fabrication on the Ag-Co system. *Sensors and Actuators a-Physical* 91, 180-183 (2001), doi:10.1016/s0924-4247(01)00469-1.
- ¹⁴ Yang, G. H., Chen, J. B. and Pan, F. The effects of layer thickness on the microstructure and magnetic properties of evaporated Co/Ag films. *Physica Status Solidi a-Applied Research* 194, 71-80 (2002); doi:10.1002/1521-396x(200211)194:1<71::aid-pssa71>3.0.co;2-h.
- ¹⁵ De Toro, JA., Andres, JP., Gonzalez, JA., Goff, JP., Barbero, AJ. and Riveiro, JM. Improved giant magnetoresistance in nanogranular Co/Ag: The role of interparticle RKKY interactions. *Physical Review B* 70 224412 (2004); doi: 10.1103/PhysRevB.70.224412.
- ¹⁶ Crecimiento MBE de nanoestructuras metálicas sobre sustratos de Silicio. *Tesis Doctoral* de Pedro Pablo Martin Alonso presentada en la Universidad Autónoma de Madrid (UAM), Junio 2004.
- ¹⁷ Rizal, C. S. and Ueda, Y. Magnetoresistance and Magnetic Anisotropy Properties of Strain-Induced Co/Ag Multilayer Films. *IEEE Transactions on Magnetics* 45, 2399-2402 (2009); doi:10.1109/tmag.2009.2018588.
- ¹⁸ Garcia-Torres, J., Gomez, E. and Valles, E. Evolution of magnetic and structural properties from Ag nanolayers to several microns Co-Ag deposits prepared by electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 635, 63-68 (2009); doi:10.1016/j.jelechem.2009.08.003.
- ¹⁹ G.N. Kakazei, P.P. Martin, A. Ruiz, M. Varela, M. Alonso, E. Paz, F.J. Palomares, F. Cebollada, R.M. Rubinger, M.C. Carmo, N.A. Sobolev. Ferromagnetic resonance of ultrathin Co/Ag superlattices on Si(111). *Journal of Applied Physics* 103, 07B527 (2008)
- ²⁰ Bork, J., Diekhöner, L., Li, Z., Onsgaard, J., Electronic structure and ordering of multilayers of Co and Ag on Cu(111) investigated by photoelectron spectroscopy. *Surface Science* 604, 1536-1541 (2010); doi:10.1016/j.susc.2010.05.028.
- ²¹ Saisyu, Y., Hirahara, T., Hobara, R., and Hasegawa, S. Manipulation of magnetic anisotropy of Co ultrathin films by substrate engineering. *Journal of Applied Physics* 110, 053902 (2011); doi:10.1063/1.3624662.
- ²² Nguyen, H. Y. T., Loloee, R., Pratt, W. P., Jr., and Bass, J. Spin flipping at sputtered Co/Ag interfaces. *Physical Review B* 86, 064413 (2012); doi: 10.1103/PhysRevB.86.064413.

- ²³ Demirtas, S., and Parlak, M. Spin pumping effects for Co/Ag films. *Journal of Applied Physics* 112, 53906 (2012); doi: 10.1063/1.4748165.
- ²⁴ Garcia-Torres, J., Gomez, E. and Valles, E. Electrochemical synthesis of Co–Ag/Ag multilayered nanowires for GMR applications. *Material Letters* 111, 101–103 (2013); doi:10.1016/j.matlet.2013.07.132
- ²⁵ Tsay, J.S., Tsai, D.C., Chang, C.H.T. and Chen, W.H. Ag-related alloy formation and magnetic phases for Ag/Co/Ir(111) ultrathin films. *Solid Films* 548 475–479 (2013); doi:10.1016/j.tsf.2013.09.051
- ²⁶ Hamidi, S.M., Oskuei, M.A., Sadeghi, S. and Tehranchi, M.M. Enhanced polar magneto-optical Kerr rotation in cobalt thin film incorporating Ag nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 27, 867–870 (2014); doi: 10.1007/s10948-013-2366-2
- ²⁷ Bentayebi, M. E. , Qachaou, A., Lhrach, M. and Fahmi, A. Magnetic field effect on the evolution of the magnon population properties in the [Co/Ag] superlattice. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* 27, 2879–2887 (2014); doi: 10.1007/s10948-014-2801-z.
- ²⁸ Huang, K.F. et al., Magnetic patterning: local manipulation of the intergranular exchange coupling via grain boundary engineering. *Scientific Reports* 5, 11904; doi: 10.1038/srep11904.
- ²⁹ Agra, K., Gomes, R.R., DellaPace, R.D., Dorneles, L.S., Bohn, F. and Corrêa, M.A. Mirroring the dynamic magnetic behavior of magnetostrictive Co/(Ag,Cu,Ta) multilayers grown onto rigid and flexible substrates. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 393, 593–599 (2015); doi: 10.1016/j.jmmm.2015.06.037
- ³⁰ Paddubrouskaya, H., Volodin, A., Petermann, C., Tripathi, S., Lagae, L., Temst, K. and Van Haesendonck, C. Nanoconstrictions for investigating spin transfer torque effect in granular Ag–Co films. *Physica Status Solidi B* 253, 1144–1148 (2016); doi: 10.1002/pssb.201552648.
- ³¹ Vivas, L. G., Rubín, J., Figueroa, A.I., Bartolomé, F., García, L.M., Deranlot, C., Petroff, F., Ruiz, L., González-Calbet, J.M., Pascarelli, S., Brookes, N.B., Wilhelm, F., Chorro, M., Rogalev A and Bartolomé, J. Perpendicular magnetic anisotropy in granular multilayers of CoPd alloyed nanoparticles. *Physical Review B* 93, 174410 (2016); doi: 10.1103/PhysRevB.93.174410.
- ³² Barati, E. and Cinal, M., Gilbert damping in binary magnetic multilayers. *Physical Review B* 95, 134440 (2017); doi: 10.1103/PhysRevB.95.134440.

Capítulo 2: Técnicas experimentales.

Capítulo 2: Técnicas experimentales.

En este capítulo se describe en primer lugar la técnica de crecimiento utilizada para la fabricación de las muestras multicapa. Posteriormente se presentan las técnicas “*in-situ*” y “*ex-situ*” usadas en la caracterización estructural, morfológica, química y magnética. Para cada técnica, se resumen los fundamentos físicos y se incluye información de los equipos experimentales empleados, así como de las condiciones de trabajo más usuales. Los protocolos de trabajo como la preparación de muestras (que involucran varias técnicas y equipos), o el tratamiento de datos de ciertas técnicas (que requieren una descripción más larga), se detallan en el capítulo correspondiente.

2.1 Técnicas de crecimiento: Epitaxia por haces moleculares (MBE).

Se describe aquí la técnica de fabricación (crecimiento o depósito de capas de distintos materiales) que interviene en las distintas muestras de multicapa.

2.1.1 Introducción.

Esta técnica recibe el nombre de “Epitaxia por haces moleculares” (MBE-“*Molecular Beam Epitaxy*”) y pertenece al grupo de técnicas de crecimiento por métodos físicos, en las que el material se deposita desde la fase vapor (PVD-“*Physical Vapor Deposition*”), utilizando haces moleculares térmicos de distintos elementos o compuestos, siempre en un entorno de ultra-alto-vacío (UHV, “*Ultra High Vacuum*”). Permite crecer capas delgadas, multicapas, nanoestructuras y heteroestructuras muy complejas, con un alto grado de control en la estequiometría, dopado, cristalinidad, pureza y espesor de las capas (a nivel de la monocapa atómica).^{1,2,3,4,5,6}

En el proceso de crecimiento MBE, los haces moleculares o átomos neutros inciden sobre un sustrato que se mantiene a una temperatura controlada, y que en la mayoría de los casos ha sido tratado previamente con el objeto de producir una superficie limpia y plana. Cuando los átomos llegan a una superficie monocristalina, con ritmos no muy altos (0.2 \AA/s - 0.5 \AA/s) o temperaturas de sustrato moderadas, los átomos incidentes tienden a acomodarse en posiciones energéticamente favorables, pudiendo adoptar la misma estructura del sustrato, o una nueva estructura relacionada con ella de algún modo; cuando esto ocurre, se dice que la lámina crece epitaxialmente.

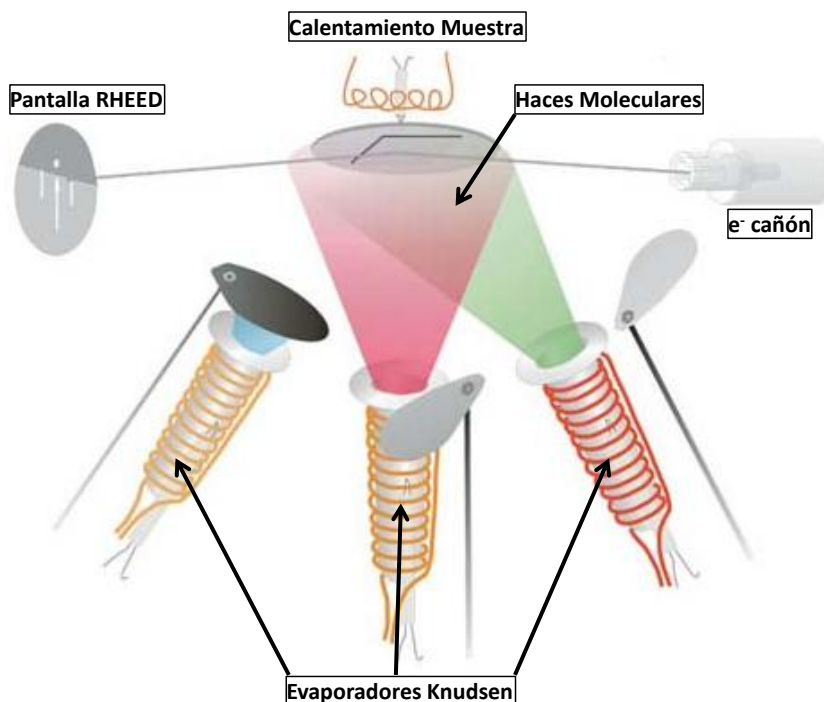


Figura 2.1. Esquema del proceso MBE (monitorizado in situ mediante RHEED).

Una de las ventajas de la técnica MBE es que el proceso de crecimiento transcurre a velocidades (0.2 \AA/s - 0.5 \AA/s) y temperaturas relativamente moderadas, de manera que se minimizan fenómenos de interdifusión/segregación de materiales, y la composición de las capas crecidas puede cambiarse rápidamente usando obturadores (“*shutters*”) que corten el aporte de un determinado material al sustrato. Todo ello facilita la obtención de heteroestructuras cristalinas con intercaras bastante abruptas a nivel atómico, y permite también introducir impurezas dopantes con un alto grado de control sobre su concentración y disposición espacial. Por otro lado, al desarrollarse el proceso en un entorno de ultra alto vacío (UHV) se minimiza la contaminación, y las capas epitaxiales son generalmente de alta pureza. El entorno de UHV permite además el seguimiento, “in situ” y en tiempo real, del proceso de crecimiento mediante difracción RHEED (“*High Energy Electron Diffraction*”), facilitando el control de espesor, morfología y estructura cristalina de las capas depositadas.

Todo esto ha hecho posible el desarrollo de dispositivos muy avanzados en el área de micro y optoelectrónica, donde la técnica MBE ha jugado un papel fundamental. Se utilizó inicialmente para crecer semiconductores III-V, con logros muy significativos, como los transistores bipolares y de alta movilidad electrónica, las heteroestructuras para sondas Hall, o los dispositivos láser basados en pozos y puntos cuánticos. Los

semiconductores siguen siendo hoy su aplicación más extendida, aunque las ventajas que esta técnica ofrece han ampliado su uso a óxidos y metales.

La técnica de MBE utiliza condiciones de trabajo alejadas del equilibrio termodinámico. Hay que tener en cuenta las limitaciones de carácter cinético que modifican el crecimiento sobre la superficie. Los fenómenos cinéticos intervienen, por ejemplo, en procesos de difusión, adsorción, nucleación y desorción. Entre los parámetros que pueden ser controlados, se encuentran el flujo y la energía de los átomos incidentes, o la temperatura del sustrato, influyendo ambos en la cinética de los mecanismos de crecimiento.

En la [Figura 2.1](#) está representado de manera esquemática el proceso MBE con los elementos básicos que serán desarrollados en los siguientes apartados.

2.1.1.2 Detalle experimental.

El sistema de MBE utilizado en esta memoria consta de tres cámaras de ultra-alto-vacío (llamadas LLC, IMC y GC) y una estación de bombeo, que en la foto de la [Figura 2.2](#), aparecen señaladas como A, C, D y B, respectivamente. Todas están interconectadas (separadas por válvulas de guillotina) y dispuestas en forma de “L”.

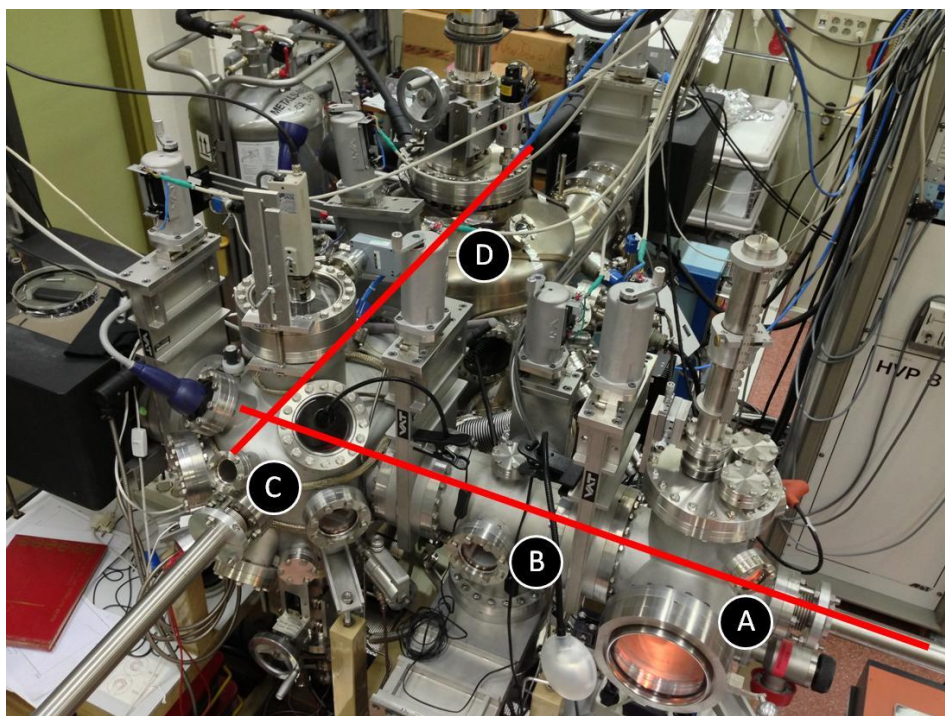


Figura 2.2. Esquema de la distribución de las diferentes cámaras del equipo de MBE.

- i) Cámara de introducción y almacenamiento de muestras (LLC) (Load-Lock Chamber). Esta cámara (“A” en Figura 2.2) permite que, al introducir o extraer muestras del sistema MBE, no sea necesario romper el vacío en las otras cámaras; su presión base es 2×10^{-8} mbar, y cuenta con:
- una puerta de entrada rápida de muestras,
 - un sistema de almacenamiento con capacidad para cinco portamuestras
 - y una barra de transferencia, que permite mover cada uno de los portamuestras entre LLC e IMC.
- ii) Estación de bombeo: (“B” en Figura 2.2) situada entre las cámaras de IMC y LLC. Está equipada con una bomba turbo-molecular de 500 l/s, asistida con una bomba primaria de diafragma; a través de ella se puede bombear (desde presión atmosférica hasta el régimen de alto vacío) todo el sistema MBE o sólo una parte, ya que la estación tiene comunicación independiente con LLC, IMC y GC.
- iii) Cámara intermedia, para análisis y preparación de muestras (IMC) (Intermediate Chamber): dicha cámara (“C” en Figura 2.2) está situada entre la estación de bombeo y GC; cuenta con:
- un manipulador con movimientos en X, Y, Z y rotación en el plano X-Y, donde se sitúa el portamuestras. El manipulador tiene un horno circular (fabricado con tiras de Ta y un apantallamiento cilíndrico, también de Ta) con el que se puede calentar (radiativamente) la muestra desde atrás (por la cara opuesta a la superficie donde se depositan las capas); el horno está controlado por un dispositivo programable “Eurotherm” en base a la temperatura medida por el termopar tipo C (W5%-Re/W26%-Re) situado en el centro del horno, muy cerca de la muestra, pero sin contacto con ella;
 - un cañón de iones, que permite la limpieza y “erosión” de los substratos mediante bombardeo iónico (Ar^+);
 - una válvula de fugas, que permite regular la entrada de gases en la cámara (Ar , O_2 ,...) y realizar tratamientos en atmósfera controlada;
 - una bomba iónica y una sublimadora de Ti, que permiten alcanzar una presión base de 2×10^{-10} mbar en IMC;
 - una barra de transferencia para mover el portamuestras entre IMC y GC;
 - una óptica comercial (de visión posterior) para difracción de electrones de baja energía (LEED-“Low Energy Electron Diffraction”-explicada con mayor detalle en el apartado 2.2.2). Está equipada para realizar también espectroscopia de electrones Auger (AES-“Auger Electron Spectroscopy”-explicada con mayor detalle en el apartado 2.2.3);

En la cámara IMC se realizan varias etapas de limpieza y preparación (bombardeo iónico y tratamientos térmicos) de sustratos y muestras, así como su caracterización química y estructural “in situ” (por AES y LEED).

iv) *Cámara de crecimiento (GC) (Growth Chamber)*: En esta campana de UHV, cuya foto se muestra en la Figura 2.3 y un esquema en la Figura 2.4, se realiza el depósito de las capas de los distintos materiales sobre cada sustrato. Se trata de una cámara de doble pared, situada a continuación de IMC (Figura 2.2 D), y que cuenta con:

- una bomba iónica con sublimadora de Ti, que permiten alcanzar en GC una presión base de 2×10^{-10} mbar;
- un espectrómetro de masas, para buscar posibles fugas en sistemas de vacío (con He) y controlar la pureza de los gases introducidos (Ar), o la presencia de contaminantes (H_2O , CO_2);

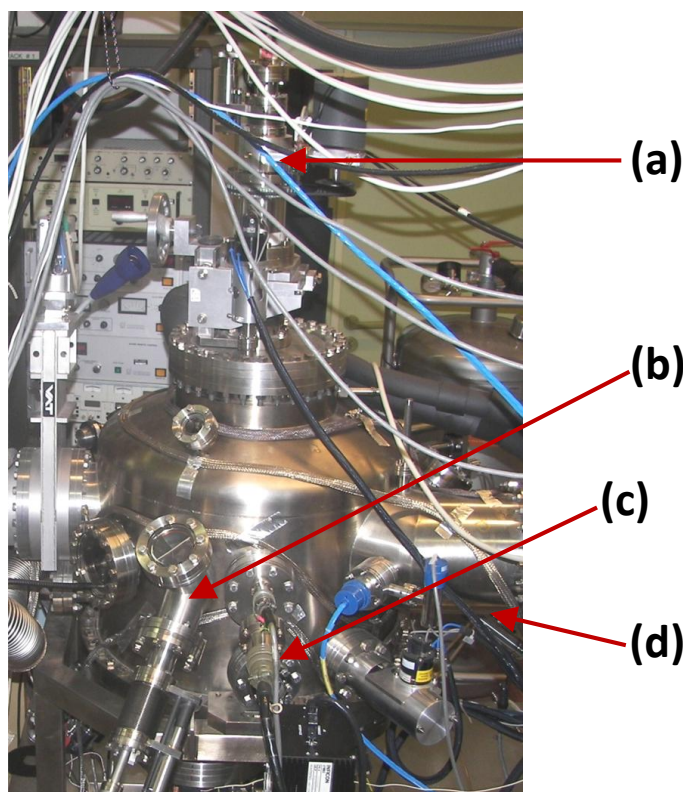


Figura 2.3. Foto de la cámara de crecimiento (GC), en la que se ha señalado la posición de diversos componentes: (a) manipulador; (b) sensor EIES de un evaporador; (c) cañón de electrones de RHEED; (d) espectrómetro de masas.

- un equipo de difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante (RHEED-“*Reflection High-Energy Electron Diffraction*”), para caracterizar

estructuralmente “*in situ*” los sustratos y capas crecidas (incluso en tiempo real durante el crecimiento). Esta técnica se explica con mayor detalle en el apartado 2.2.1;

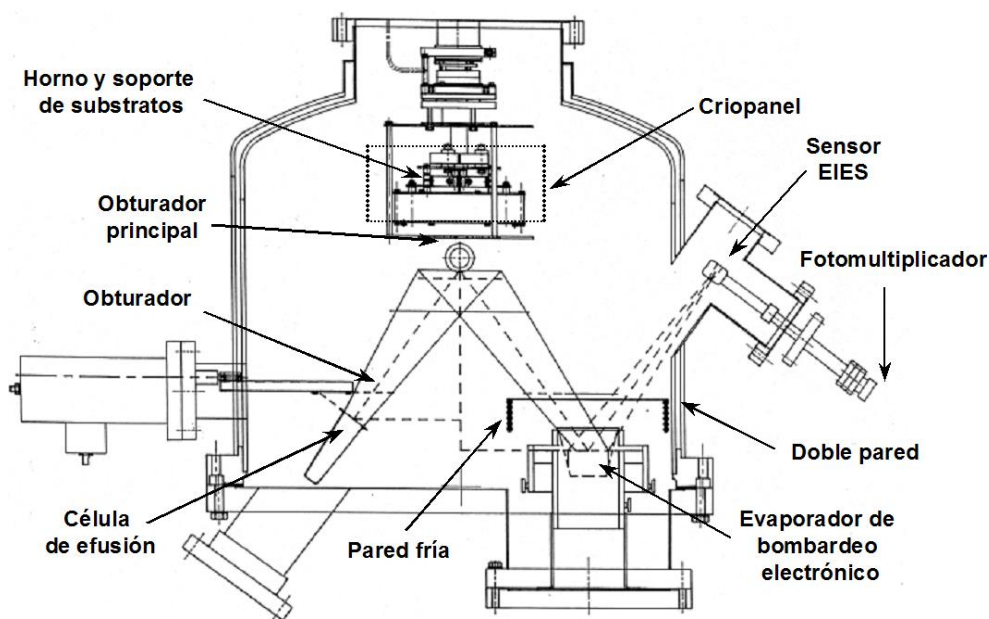


Figura 2.4. Esquema de la cámara de crecimiento (GC).

- un manipulador, dotado de rotación continua (y motorizada) alrededor del eje Z (para favorecer la homogeneidad de las capas crecidas); posee cierta libertad de movimiento (algunos centímetros) en las direcciones X e Y, para centrar el eje de rotación, y un mayor recorrido en el eje Z, para realizar las transferencias, o situar la muestra en la posición de crecimiento, según se necesite. Tiene un horno de tipo radiativo. Al principio el filamento del horno era como el de IMC, fabricado con tira de Ta plegada (Figura. 2.5 b); el actual (Figura 2.5 a) es de grafito pirolítico recubierto de nitruro de boro pirolítico (PBN/PG/PBN). Tanto en GC como en IMC el horno se controla con un “Eurotherm” programable (según las temperaturas medidas por el termopar, que es de tipo C: W/Re). Como el termopar no está en contacto directo con la muestra, la temperatura medida no corresponde a la real del sustrato, pero sirve como referencia para garantizar la reproducibilidad de los experimentos.
- un criopanel refrigerado con nitrógeno líquido, situado alrededor del manipulador y su horno; se usa para mejorar la calidad y pureza de la atmósfera en el entorno del sustrato; permite llegar a presiones de 6×10^{-11} mbar en GC, manteniéndose, por ejemplo, en torno a 3×10^{-9} mbar durante el depósito de capas de Co (para

velocidades de crecimiento de $0.3\text{\AA}/\text{s}$). Además hay criopaneles (refrigerados por agua o por nitrógeno líquido) alrededor de la mayoría de los evaporadores.

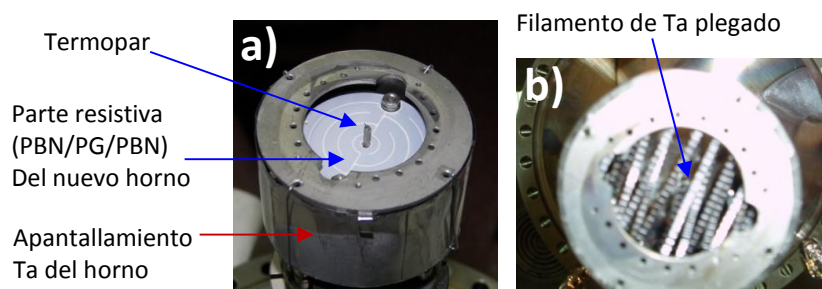


Figura 2.5: (a) Foto del horno actual del manipulador de GC, con filamento de grafito pirolítico (recubierto de PBN); (b) vista frontal del anterior horno, con filamento de Ta.

- varias fuentes de evaporación, de dos tipos: cuatro *células de efusión* (Figura 2.6) y tres *evaporadores por bombardeo electrónico* (Figura 2.7 y 2.8). Todas están montadas en la parte inferior de la cámara (ver Figura 2.4), de tal manera que el portamuestras se coloca en el manipulador de GC, orientando hacia abajo la superficie de la muestra sobre la que se van a depositar las capas. Cada evaporador tiene un obturador automatizado, que puede dejar pasar, o impedir, el flujo de material (desde el evaporador al sustrato), según se requiera.

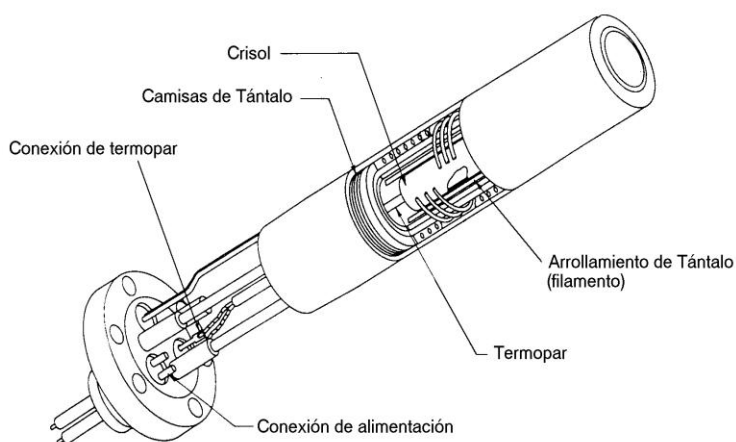


Figura 2.6. Esquema de una célula de efusión tipo Knudsen.⁶

Las *células de efusión* o *células Knudsen* (Figura 2.6) constan de un crisol cónico o cilíndrico, generalmente de nitruro de boro pirolítico (PBN) o alúmina, donde se coloca el material de ultra-alta pureza que va a ser evaporado. En la configuración usada para esta memoria, en GC había células para evaporar Co,

Ag, Au, y Mn (estas dos últimas montadas en la misma brida). El calentamiento del material a evaporar se realiza de manera resistiva, haciendo circular una corriente a través de un hilo conductor (o una tira) que rodea el crisol. El termopar que mide la temperatura se encuentra en contacto con el crisol en su parte posterior. Las células Knudsen de nuestro MBE tienen termopares de tipo “C” (W-Re) y todas están gobernadas por controladores programables *Eurotherm*. El conjunto crisol-filamento se apantalla con cilindros concéntricos de tantalito, de manera que se concentra la energía térmica y se minimizan las pérdidas por radiación. Algunas de las células son de alta temperatura, como la de Co, y están montadas en el interior de un tubo refrigerado por agua, que actúa como pared fría, evitando el calentamiento de las zonas próximas y su consecuente desgasificación; con esas células es posible evaporar materiales con un alto punto de fusión.

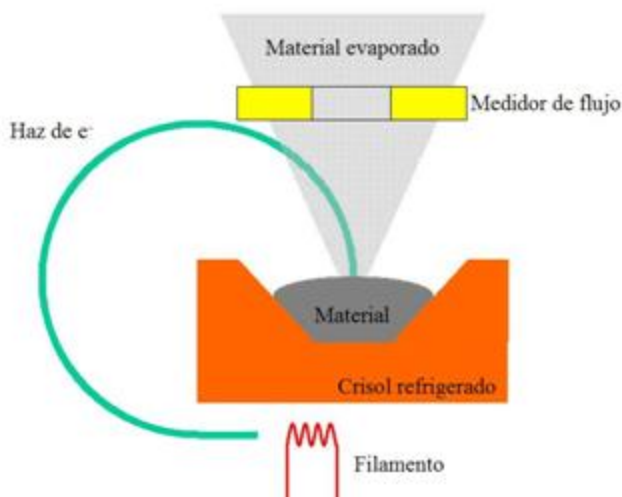


Figura 2.7. Esquema de un evaporador por bombardeo electrónico de nuestro equipo MBE.

Los evaporadores por bombardeo electrónico (Figura 2.7 y 2.8) se utilizan para evaporar materiales con baja presión de vapor y que requieren temperaturas muy altas, o que son muy reactivos con los materiales que componen los crisoles; en nuestro caso se utilizan como fuentes de Fe, Cr (o Pt) y Si. Aplicando una diferencia de potencial muy alta (5-10kV) entre un filamento incandescente y el crisol con el material que se desea evaporar, los electrones emitidos por el filamento son acelerados y dirigidos hacia la superficie del material, generando localmente una gran cantidad de calor que facilita el proceso de evaporación.

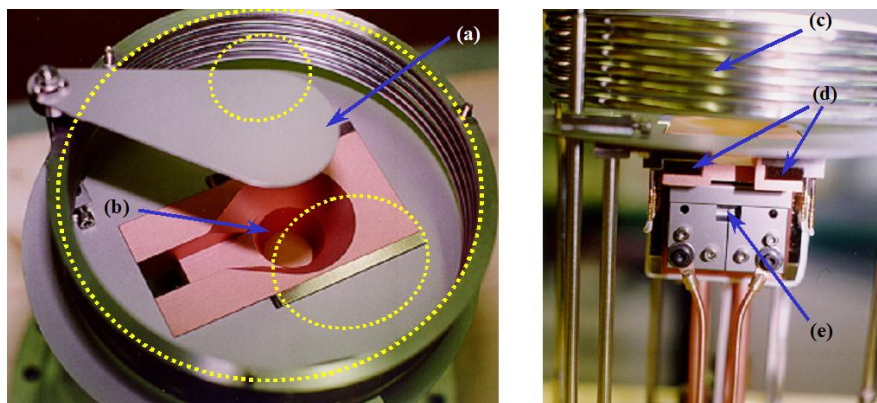


Figura 2.8. Fotos de uno de los evaporadores por bombardeo electrónico de nuestro equipo MBE, señalando varios componentes: (a) Obturador. (b) Crisol. (c) Criopanel. (d) Bobinas deflectoras y de barrido. (e) Filamento emisor de electrones. En línea discontinua se ha dibujado la tapa y los orificios de salida del material: hacia la muestra y hacia el sensor EIES.

En nuestros evaporadores, montados en bridas CF200 (Figura 2.8), los crisoles son de Cu y están refrigerados con agua. Para conseguir un calentamiento homogéneo y evitar la formación de irregularidades o agujeros en la zona del crisol, se realiza un barrido muy rápido del haz de electrones sobre un área extensa del material a evaporar. Los electrones generados en el filamento son desviados 270° (mediante campos magnéticos), a fin de proteger el filamento y evitar que pueda producir contaminación (Figura 2.7 y 2.8). La zona superior de cada evaporador está rodeada por un criopanel, enrollado en forma cilíndrica (refrigerado en un caso por agua, y en los otros dos por nitrógeno líquido). Este cilindro se cierra arriba por una tapa (de Ta o Si) que tiene dos orificios y cumple una doble función: (i) actúa de trampa fría para posibles contaminantes, contribuyendo a la pureza del material evaporado; (ii) contribuye a dirigir el material evaporado hacia el sustrato, protegiendo así el resto de la campana (ya que el cono de evaporación es de gran tamaño). Uno de los orificios dirige el haz del material evaporado hacia el centro de la campana, donde se coloca la muestra; el segundo orificio es utilizado para la monitorización y medida -en tiempo real- del flujo de material evaporado, mediante un sensor de flujo (EIES-“*Electron Impact Emission Spectroscopy*”) con el que está alineado; ver Figura 2.4.

- El sensor EIES (hay uno por cada evaporador de bombardeo electrónico) está conectado a un controlador Sentinel III que gobierna la fuente de alimentación del evaporador, de manera que la información del flujo de material emitido en cada momento es usada para adaptar los parámetros de la fuente al valor de flujo programado (retroalimentación en tiempo real).

Es de resaltar que, a diferencia de la microbalanza de cuarzo, el sensor EIES tiene especificidad química: consta de un filamento que genera un haz de electrones, el cual atraviesa el flujo de material evaporado, impactando sobre los átomos del material (a los que excita) y provocando una emisión de fotones característicos del material; estos son recogidos en un fotomultiplicador, delante del cual hay un filtro óptico específico (para seleccionar los procedentes del material en cuestión).

- Una microbalanza de cuarzo (*Quartz Crystal Monitor-QCM*), usada para calibrar “in situ” los diferentes evaporadores; va montada en un soporte retráctil, de forma que al extenderlo (durante la calibración), puede situar el cristal de cuarzo muy cerca de la posición que ocupan las muestras durante el crecimiento MBE;
- La adquisición de los datos así como el control de los obturadores, rotación del sustrato, temperatura de las células Knudsen y evaporadores por bombardeo electrónico están automatizados. En la Figura 2.9 se muestra la pantalla de control y adquisición de datos del MBE.⁷

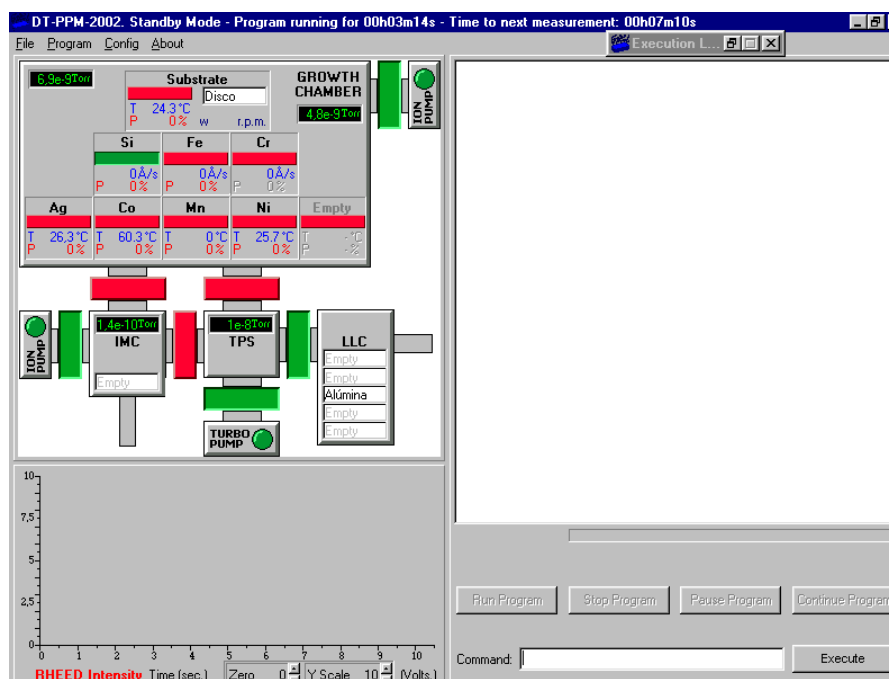


Figura 2.9. Pantalla del Programa de control y adquisición de datos del MBE.

2.1.1.3 Calibración de espesor y temperatura.

Hay dos parámetros cuya calibración es fundamental en la técnica de MBE: el espesor de la capa crecida y la temperatura de la muestra.

- *Espesor:* La calibración del espesor nominal depositado se realiza en dos etapas. Primero se controla “in situ” el flujo de material emitido por la célula *Knudsen*, o el evaporador por bombardeo electrónico, y que es detectado en la microbalanza de cuarzo (QMC) situada en el centro de la campana de GC. Se toman medidas en diferentes condiciones para obtener una gráfica de “flujo de material que llegaría a la posición de la muestra” (o velocidad nominal de depósito detectada en QMC) frente a un “parámetro característico del evaporador”, relacionado con la potencia suministrada; en las células *Knudsen*, este parámetro es la temperatura de la célula, y en el caso de los evaporadores por bombardeo electrónico, es el flujo detectado en el sensor EIES, aunque habitualmente se anotan también, como referencia, los valores de la intensidad de emisión del evaporador (para el voltaje de trabajo que se esté usando). Después, se realizan experimentos sobre sustratos “test”, depositando en cada sustrato una capa de material para un valor dado del parámetro de control del evaporador; el tiempo de depósito se fija generalmente para obtener capas con espesores nominales en el rango de 20 a 60 nm. Los sustratos que empleamos para calibrar los evaporadores de metales (Ag, Au, Co, etc) son vidrios Corning-glass, y en algunos casos obleas de Si(111) o Si(001), mientras que para el evaporador de Si usamos sustratos de MgO(001) o GaAs. Estas muestras “test” se miden “ex-situ” mediante reflectividad de rayos X (XRR, “X-Ray Reflectivity”) para determinar el espesor real de la capa que se ha crecido en cada caso (más detalles en el apartado 2.3.1.2). Los espesores así obtenidos permiten dibujar una nueva gráfica de calibración, con valores cercanos a los reales en cuanto a la velocidad *nominal* de crecimiento (espesor de la capa crecida por unidad de tiempo, suponiendo que todo el material se depositase capa a capa, homogéneamente, y cubriendo toda la superficie disponible).
- *Temperatura:* El control de la temperatura del sustrato se realiza mediante un termopar de W-Re situado en la parte interior del horno cerca del sustrato. Al estar situado detrás la medida de temperatura respecto a la real del sustrato es relativa de manera que se usa como referencia para garantizar la reproducibilidad.

2.2 Técnicas de caracterización “in-situ”.

En este apartado se describen técnicas de caracterización disponibles en el equipo de MBE, ya sea en la cámara de crecimiento (RHEED) o en la cámara intermedia (LEED y AES).

2.2.1 Difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante (RHEED).

2.2.1.1 *Introducción. Fundamentos de la técnica y análisis básico de un patrón RHEED.*

La técnica de difracción de electrones de alta energía en incidencia rasante (RHEED-“*Reflection High Energy Electron Diffraction*”) es muy utilizada en MBE (Figura 2.1) pues proporciona información “in situ” y de forma rápida sobre la distribución de los átomos de la superficie *antes, durante y después* del crecimiento. Los patrones RHEED (Figura 2.10-2.14) ofrecen información estructural, relacionada con el orden a largo alcance del sustrato o la capa crecida (estructura cristalina, orientación cristalográfica, textura, reconstrucción superficial,...), y también información morfológica (formación de capas planas tipo 2D o de islas-3D, forma y tamaño de grano en películas policristalinas, etc).

Como puede verse en las Figura 2.1., 2.11 y 2.13, la técnica se basa en un cañón que emite un haz monocromático de electrones de alta energía (entre 10 y 50 keV), muy focalizado, que se hace incidir sobre la superficie de la muestra con un ángulo muy pequeño, característico de incidencia rasante ($0^\circ \leq \theta \leq 5^\circ$; normalmente $\theta \approx 1^\circ$). Si las capas más superficiales del material están ordenadas a nivel atómico formando una red cristalina, el frente de ondas incidente es dispersado y los haces difractados pueden visualizarse en una pantalla fluorescente situada frente al cañón de electrones y perpendicular a la muestra; en las Figura. 2.10 a-b, 2.12 y 2.14 se presentan varios ejemplos de patrones RHEED. El patrón puede ser de reflexión o transmisión, y el grado en que uno u otro sea observado depende de que la superficie sea mono o policristalina, y de su morfología (capas planas o islas-3D), según se discutirá más adelante (Figura 2.13). Una ventaja de esta técnica es que, en general, las medidas pueden realizarse mientras la capa se está depositando; en muchos casos se puede ver incluso en tiempo real cuando se completa cada monocapa o bicapa (siguiendo las oscilaciones de intensidad del haz especular en un crecimiento capa-a-cap), y determinar así los ritmos de crecimiento.⁸

Otra ventaja es que para entender las características geométricas de un patrón RHEED (es decir, las posiciones de las líneas (o puntos) observadas en la pantalla, las distancias entre ellas y los ángulos que forman) basta usar teoría cinemática, y que tal análisis proporciona ya información relevante. En esta aproximación se considera que sólo el haz incidente produce haces difractados (*single scattering*), por lo que las posiciones de los máximos de intensidad del patrón vienen definidas por las condiciones de interferencia constructiva, que ocurren cuando la diferencia entre el vector de onda incidente y el difractado coincide con un vector de la red recíproca del material ($\mathbf{K}_f - \mathbf{K}_0 = \mathbf{G}$). Suponiendo además dispersión elástica, ($|\mathbf{K}_0| = |\mathbf{K}_f|$), la condición de difracción se puede visualizar de modo sencillo con la “Esfera de Ewald” (Figura 2.10 c): en esa construcción un extremo del vector de onda incidente, \mathbf{K}_0 , se sitúa en un punto de la red recíproca, y el otro se toma como centro de la esfera, cuyo radio es el módulo $|\mathbf{K}_0| = 2\pi/\lambda$ (siendo λ la longitud de onda del haz de electrones); así, los vectores \mathbf{K}_f que conectan el centro la esfera y un punto cualquiera de la red recíproca sobre la esfera, definen los posibles haces difractados.

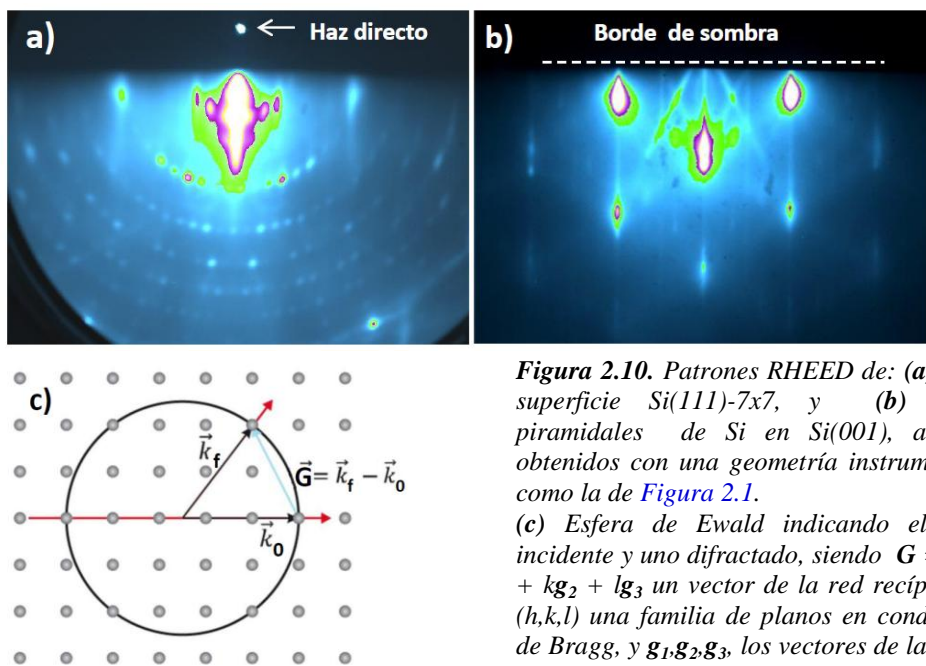


Figura 2.10. Patrones RHEED de: (a) una superficie Si(111)-7x7, y (b) islas piramidales de Si en Si(001), ambos obtenidos con una geometría instrumental como la de Figura 2.1.

(c) Esfera de Ewald indicando el haz incidente y uno difractado, siendo $\mathbf{G} = h\mathbf{g}_1 + k\mathbf{g}_2 + l\mathbf{g}_3$ un vector de la red recíproca, (h,k,l) una familia de planos en condición de Bragg, y $\mathbf{g}_1, \mathbf{g}_2, \mathbf{g}_3$, los vectores de la base del espacio recíproco 3D.

Respecto al análisis fuera de estas dos aproximaciones, la teoría dinámica (que incluye la dispersión elástica múltiple) es muy útil para analizar la distribución de intensidades del patrón RHEED y relacionarla con las posiciones de los átomos en la superficie, comparando las predicciones para distintos modelos atómicos con los valores obtenidos experimentalmente.⁹ Esta teoría es bastante más compleja que la cinemática. El llamado “efecto de resonancia superficial” es el más importante de

dispersión múltiple en RHEED. En cuanto a la dispersión inelástica, el evento dominante es la dispersión de plasmones, cuyo efecto es ensanchar el perfil de la reflexión para bajas intensidades.¹¹ En lo que sigue vamos a considerar teoría cinemática y dispersión elástica, tal como se ha aplicado en el estudio RHEED de las multicapas Co/Ag.

En RHEED, la gran colimación del haz incidente asegura que la zona de la superficie analizada sea muy pequeña, y por tanto, se supone que suficientemente homogénea. En realidad el haz no es absolutamente monocromático ni se ajusta a la onda plana supuesta en el caso ideal, sino que contiene ondas con energías y direcciones ligeramente diferentes. Esto afecta al patrón de difracción observado, modificando la esfera de Ewald: las pequeñas variaciones en la energía cinética del haz convierten la superficie de la esfera en un delgado casquete esférico, mientras que las variaciones en anchura y divergencia angular del haz modifican las posiciones del origen y el centro de la esfera. La “longitud de coherencia” (que en RHEED es de decenas a centenares de nanómetros) corresponde al diámetro de la circunferencia en cuyo interior es válido suponer que los átomos de la superficie están iluminados por una onda plana y producen difracción coherente.

La elevada energía del haz es necesaria para que el patrón de difracción detectado en la pantalla (ángulo sólido relativamente pequeño) corresponda a un área suficiente de la red recíproca. Una ventaja adicional de esa alta energía es que disminuye las perturbaciones producidas por campos magnéticos y eléctricos cercanos (en contraste a lo que ocurre en LEED). Debido a esa elevada energía del haz incidente, el radio de la esfera de Ewald en RHEED es muy grande, mucho mayor que los vectores característicos de la red recíproca; por ejemplo, para un haz de 10 KeV (como en nuestro equipo), $|\mathbf{K}_0|$ es 515 nm^{-1} , más de 20 veces mayor que el parámetro ($a^* = 23.1 \text{ nm}^{-1}$) de la red recíproca de una superficie Si(001)-1x1. Por ello, en RHEED, la región de corte de la esfera de Ewald con las primeras zonas de Brillouin de la red recíproca (Figura 2.11, 2.13) es prácticamente una sección plana.

La sensibilidad superficial de la técnica RHEED se debe principalmente a la incidencia rasante, que reduce la penetración de los electrones a unas pocas capas atómicas; por ejemplo, para un haz de 10 KeV y un ángulo de incidencia $\theta = 1^\circ$, la componente del vector de onda perpendicular a la superficie (que determina la profundidad de penetración en el material) corresponde a energías de menos de 200 eV (para $\theta = 0.5^\circ$, son incluso menores que 100 eV), de modo que la dispersión del haz es debida sólo a los átomos de las capas más superficiales. Por ello en RHEED es frecuente considerar la aproximación de que la región examinada corresponde sólo a la superficie. En una situación ideal (superficie plana y monocristalina), ésta sería una capa bidimensional (2D), y la red recíproca un conjunto de líneas rectas (“*diffraction rods*”) de longitud infinita, dirigidas en la dirección perpendicular a la superficie de la

muestra, y espaciadas periódicamente en el plano XY (Figura 2.11 y 2.13 a), donde g_{paral} y g_{perpen} denotan el periodo en la dirección paralela y perpendicular, respectivamente, al haz incidente (Figura 2.11 c). En una superficie real, las líneas de la red recíproca tienen un cierta anchura debido a las desviaciones de la simetría translacional ideal (fonones, defectos, escalones, etc).

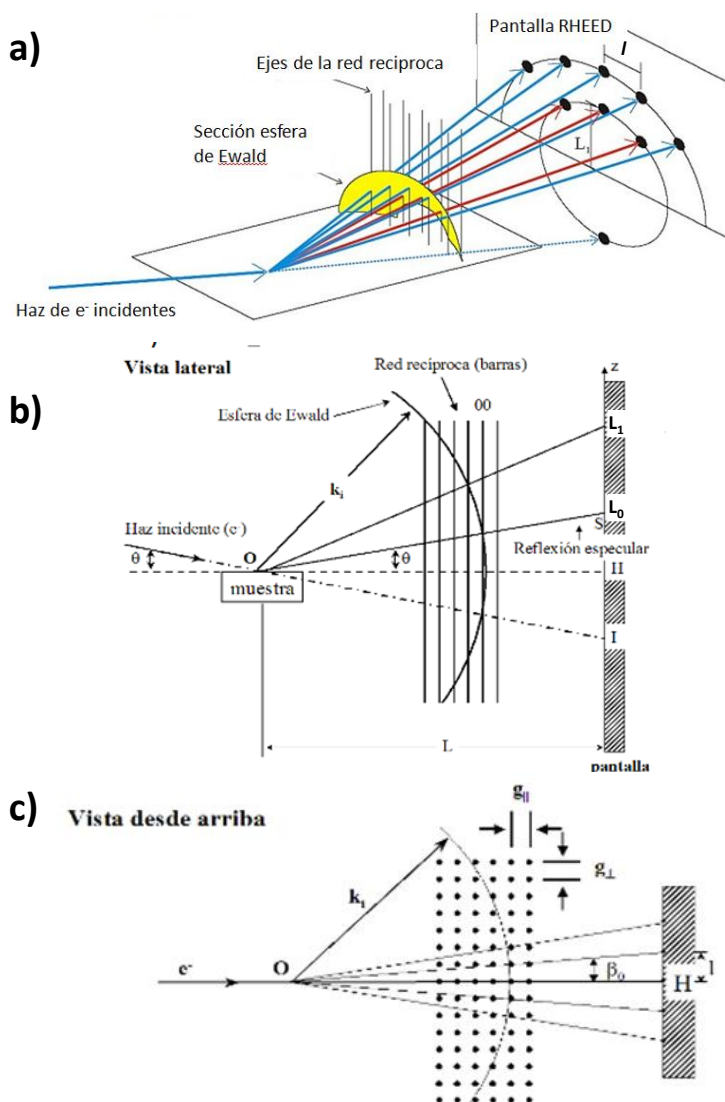


Figura 2.11. a): Fundamento de la técnica RHEED, ilustrando el proceso para un caso ideal (superficie plana y monocristalina); b) y c): vistas lateral y desde arriba de la construcción de Ewald y geometría de difracción RHEED para ese caso ideal. La intensidad máxima sobre la pantalla corresponde a la proyección de las intersecciones de la esfera de Ewald con la red recíproca. Imagen modificada de.⁹

Las intersecciones de la esfera de Ewald con cada una de las líneas del espacio recíproco determinan las direcciones de los haces difractados (\mathbf{K}_f) y consecuentemente, las posiciones de los máximos en la pantalla de RHEED. En una situación ideal (Figura 2.11 y 2.13 a), lo que se observaría en el diagrama RHEED serían puntos (como corresponde a la intersección de una esfera y una línea) distribuidos en arcos circulares concéntricos; estos arcos son los llamados círculos de Laue (L_0, L_1, \dots), cada uno correspondiente a una fila de líneas en el espacio recíproco (en la Figura 2.11 a, ver haces señalados en rojo y azul, para la primera y segunda filas, asociados a los círculos L_0 y L_1 respectivamente). Este diagrama de puntos se observa en ciertos casos de superficies muy planas y monocristalinas y equipos de elevadas prestaciones. Sin embargo, es frecuente que, debido a las condiciones “no ideales” del equipo instrumental y/o la muestra (y el consiguiente efecto en la esfera de Ewald y las líneas de la red recíproca), lo que se observe en el patrón RHEED no sean puntos, sino segmentos rectilíneos perpendiculares a la superficie (las llamadas barras RHEED o “*streaks*”). Así ocurre generalmente en L_0 , el círculo Laue de orden cero (Figura 2.12), que muchas veces es el único detectado en la pantalla RHEED (Figura 2.12 b-d). Nótese que, en la geometría instrumental de las Figura 2.11 y 2.13 a, sólo se visualiza la parte de arriba del patrón, pues la de abajo queda bloqueada por el sustrato y constituye la llamada “zona de sombra”; lo contrario (Figura 2.10 a-b) sucede en la geometría de la Figura 2.1. En estas figuras también se señala la posición correspondiente al haz directo (punto I en Figura 2.11 b), y al haz especular (reflexión (00), punto S en el círculo L_0 de la Figura 2.11 b).

Cuando el haz incidente es paralelo a ciertas direcciones de la muestra, el patrón RHEED que se observa es simétrico, como ocurre en Figura 2.11 y 2.13 a, o los ejemplos de la Figura 2.12. Para esas orientaciones o azimuts, la distancia (l) medida sobre la pantalla entre dos estructuras RHEED consecutivas (sean barras o puntos) de un mismo círculo Laue (Figura 2.11 a) se puede relacionar de forma sencilla con la distancia entre dos líneas consecutivas de una misma fila de la red recíproca (periodo lateral g_{perpen} en Figura 2.11 c). Para entender esa relación basta considerar el principio de triángulos similares en la Figura 2.11:

$$g_{\text{perpen}}/(|\mathbf{K}_f| * \cos \theta) \cong 1/L \quad (2.i)$$

, siendo $|\mathbf{K}_0| = |\mathbf{K}_f|$ (dispersión elástica) y “ L ” la distancia entre el punto de incidencia del haz sobre la muestra y la pantalla RHEED (unos 40 cm en nuestro equipo). Este principio puede aplicarse porque en RHEED $|\mathbf{K}_f|$ es mucho mayor que g_{perpen} , de modo que la sección de corte de la esfera de Ewald con la primera o primeras zonas de la red recíproca es esencialmente un plano. Además, el alto valor de $|\mathbf{K}_f|$ y el pequeño ángulo de incidencia del haz ($\theta \approx 0$) permiten considerar válida la aproximación de ángulos pequeños para las funciones trigonométricas ($\cos \theta \approx 1$). Se obtiene así:

$$1 \cong g_{\text{perpen}} * (L/|K_0|) \quad (2.ii)$$

La distancia entre barras o puntos RHEED esté relacionada con el espaciado lateral entre las líneas de la red recíproca. Comparando patrones tomados en las mismas condiciones (de forma que los parámetros instrumentales (L , $|K_0|$, θ , ...) sean idénticos), se puede identificar el material que origina cada patrón, así como detectar reconstrucciones y cambios en los parámetros de red en el plano del sustrato y las capas.

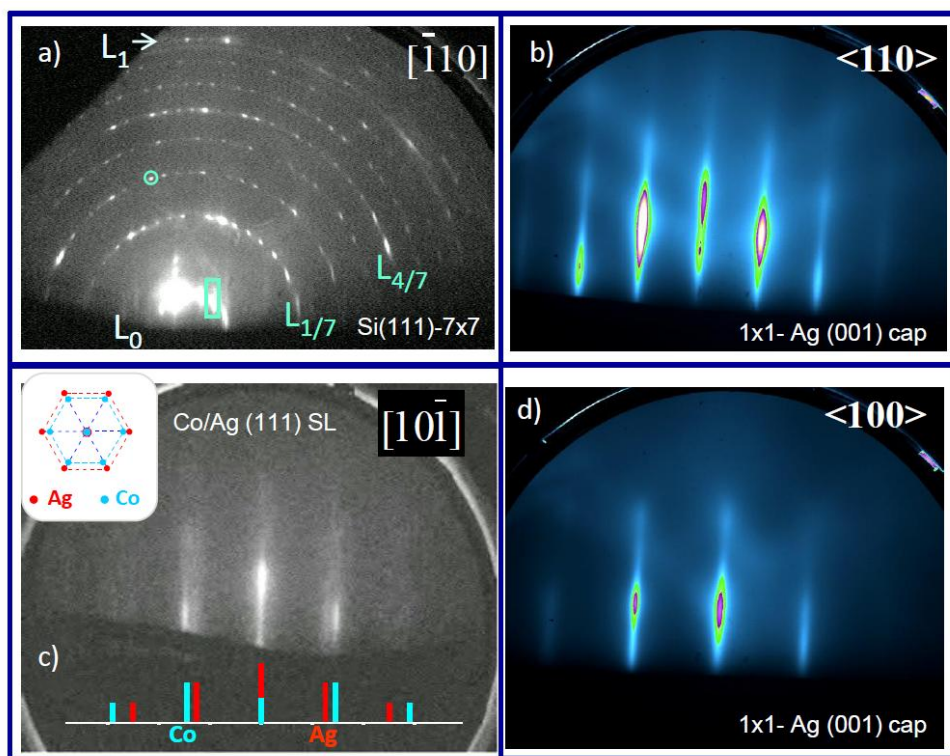


Figura 2.12. a)-d): Patrones RHEED obtenidos en nuestro laboratorio para distintas superficies y materiales; más detalles en el texto. Inset en c): esquema de las redes de Ag y Co en el espacio real para un plano fcc-(111), según los parámetros de cada material en volumen.

Un ejemplo ilustrativo se muestra en la [Figura 2.12 c](#). Ese patrón RHEED corresponde a la capa de Co del primer periodo de una superred Ag/Co depositada sobre Ag/Si(111)-7x7, y en él se pueden identificar las señales asociadas a Ag y a Co (marcas en rojo y azul, respectivamente), lo que permite conocer si los parámetros de red en el plano de las capas de Ag y de Co mantienen el valor del material en volumen, o si varían, se adaptan al del sustrato, etc. Aquí ocurre lo primero, y las distancias entre las barras de difracción de cada material indican que el parámetro de red en el

plano para la capas de Ag es ≈ 1.12 veces el del Co, en buen acuerdo con la relación para estos materiales en volumen.

Otro ejemplo lo constituyen las reconstrucciones superficiales y su estudio mediante RHEED: cuando una superficie se reconstruye, el tamaño de la celda unidad en la red recíproca se reduce, de modo que, para ciertos azimuts, en el patrón RHEED pueden aparecer barras/puntos y zonas de Laue de orden superior, como se muestra en las [Figura 2.10](#) a y [Figura 2.12](#) a para el caso de una superficie de Si(111) con una reconstrucción 7×7 . En la imagen de la [Figura 2.12](#) a, obtenida con el haz incidente paralelo a la dirección $[-110]$ del sustrato, se han señalado en un color las posiciones de las zonas L_0 y L_1 , y en otro color las zonas $L_{1/7}$ y $L_{3/7}$ asociadas a la reconstrucción 7×7 , marcando también una barra de la superestructura 7×7 en la zona L_0 (y un punto en $L_{2/7}$).

Un tercer ejemplo se ilustra en las imágenes b) y d) de la [Figura 2.12](#). Ambas corresponden a una capa de Ag(001)-*fcc* de unos 3 nm de espesor, depositada como capa protectora tras crecer una multicapa Co/Ag sobre un sustrato MgO(001). En el caso b) el patrón RHEED ha sido recogido en un azimut $\langle 110 \rangle$ (haz paralelo a una dirección $\langle 110 \rangle$ del sustrato), mientras que en el caso d) el haz es paralelo a una dirección $\langle 100 \rangle$. La distancia (I) entre barras en la [Figura 2.12](#) d) es 1.41 veces mayor que en b), consistente con la relación $\sqrt{2}$ esperable entre los correspondientes parámetros laterales g_{perpen} de la red recíproca para un azimut $\langle 100 \rangle$ y uno $\langle 110 \rangle$ en un plano (001) de un cristal *fcc*. En la [Figura 2.12](#) e se presenta un esquema ilustrativo, indicando los vectores de la celda unidad (a_1^* , a_2^*), así como el parámetro g_{perpen} y los haces que serían visibles en RHEED para un azimut $\langle 100 \rangle$, y para un azimut $\langle 110 \rangle$ (en verde y azul respectivamente), obteniéndose:

$$\text{azimut } \langle 001 \rangle \rightarrow g_{\text{perpen}} = a_2^*;$$

$$\text{azimut } \langle 110 \rangle \rightarrow g_{\text{perpen}} = a_1^*$$

Otras características que pueden aparecer en el patrón RHEED, además de las ya comentadas (puntos/barras), son las llamadas “líneas Kikuchi”, que también están asociadas a la estructura cristalina de la muestra, pero son independientes del patrón elástico. Aunque su análisis es más complejo, puede ser útil para confirmar datos de la dispersión elástica o aportar información adicional.⁹

Hasta ahora se han considerado superficies esencialmente planas y monocristalinas expuestos en las [Figura 2.10](#) a y [2.12](#). Sin embargo, es también frecuente observar patrones RHEED en modo transmisión y los paneles d-f) y g-i) en la [Figura 2.13](#) ilustran dos casos típicos.

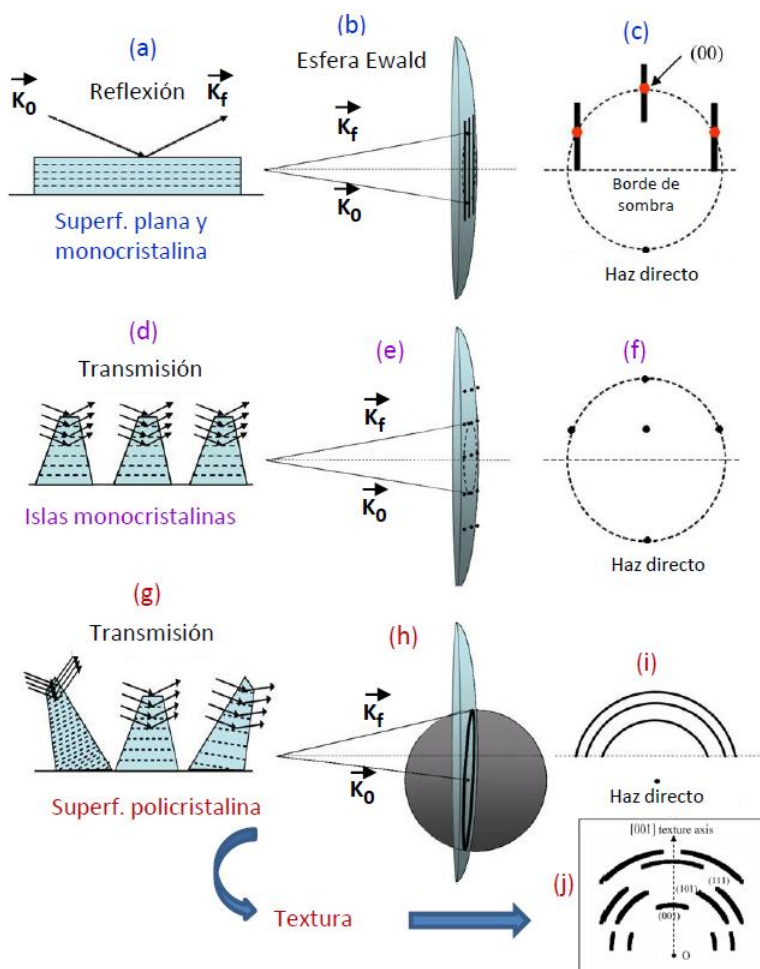


Figura 2.13. Esquema de medidas RHEED en películas con varias morfologías y estructuras cristalinas: a-c): plana y monocristalina; d-f): monocristalina con islas; g-j): policristalina.

Uno de estos casos se da cuando el haz incide en una superficie que contiene pequeñas islas monocristalinas relacionadas coherentemente entre sí (Figura 2.13 d-f). En transmisión, la mayoría de los electrones entran en las islas desde una de las caras cristalinas y salen dispersados por otra (Figura 2.13 d). Hay bastantes planos atómicos paralelos a la superficie involucrados en la difracción (no sólo la primera capa superficial), y el espacio recíproco está por tanto constituido por puntos distribuidos en un sistema 3D (Figura 2.10 c). Su intersección con la esfera de Ewald se ilustra en la Figura 2.13 e. El patrón RHEED obtenido (Figura 2.13 f) es también un diagrama de puntos, y un ejemplo se muestra en la Figura 2.14 a, que corresponde a una distribución irregular de islas de Si con tamaños laterales < 100 nm (película obtenida al depositar 5 nm de Si a $T_{\text{SU-TC}} = 650$ °C sobre una capa (1 μm) de Ge(001) en substratos Si(001)). Este tipo de patrones RHEED está pues frecuentemente asociado a

crecimiento 3D en películas monocristalinas, mientras que patrones similares a los de la [Figura 2.12 b-d](#)) se asocian a crecimiento 2D. A veces, el patrón RHEED de este tipo de sistemas 3D contiene partes de reflexión y transmisión, y aparecen segmentos rectos formando una *punta de flecha*, como en la [Figura 2.10 b](#) (correspondiente a una distribución regular de nanopirámides monocristalinas de Si sobre Si(001)). En estos casos, cada segmento de la punta de flecha está asociado a la reflexión en una cara lateral (faceta) de las islas, y forma un ángulo característico con las barras verticales del patrón RHEED.

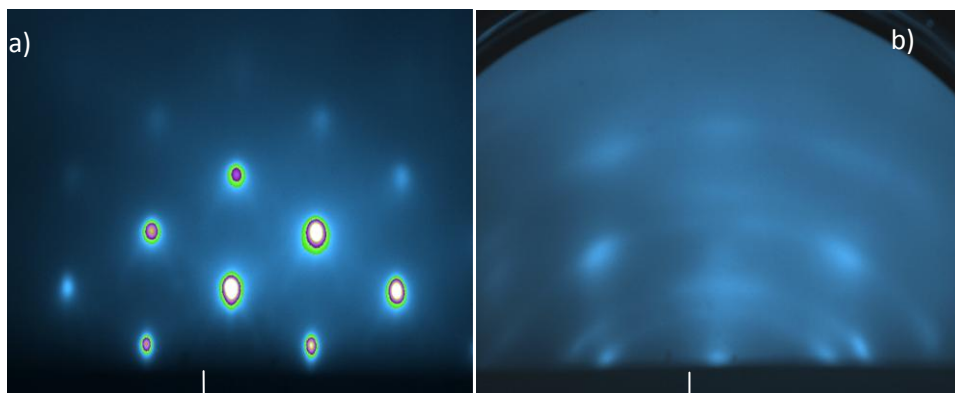


Figura 2.14. Patrones RHEED de: a) película 3D de nano-islas monocristalinas de Si en Ge(001); b) película policristalina correspondiente a una multicapa granular de Ag-Co en MgO(001).

El panel inferior de la [Figura 2.13](#) ilustra otra situación típica de patrones de transmisión, que se da en películas policristalinas compuestas por cristalitas diferentes y con diferentes orientaciones. Los electrones penetran a través de estos cristales ([Figura 2.13 g](#)) y producen un patrón característico ([Figura 2.13 i](#)): como cada isla tiene su propia orientación cristalina, y no están coherentemente relacionadas unas con otras, el espacio recíproco es una suma de espacios recíprocos individuales con diferentes orientaciones. Si los cristalitas están orientados al azar, el espacio recíproco puede visualizarse como un conjunto de esferas concéntricas. La intersección de la esfera de Ewald con cada una de ellas ([Figura 2.13 h](#)) da lugar a un anillo (“*Debye ring*”) en la pantalla de RHEED, y el patrón total está compuesto por una serie de anillos concéntricos ([Figura 2.13 i](#)). Si la película tiene alguna orientación preferente (textura), lo que se observa no son anillos completos, sino fragmentos (arcos) como los del esquema de la [Figura 2.13 j](#), o la imagen b) de [Figura 2.14](#). El análisis detallado de tales arcos permite identificar la orientación y tipo de textura (uniaxial, biaxial).

2.2.1.2 Detalle experimental.

La técnica RHEED se ha utilizado ampliamente en el estudio de multicapas Ag/Co. La geometría del equipo experimental es similar al esquema de la Fig. 2.1. El cañón de electrones (marca VARIAN) permite trabajar con energías de hasta 10 keV, y deflectar el haz en la dirección perpendicular al plano de la muestra, o en el propio plano de ésta. El patrón de difracción se visualiza en una ventana (tamaño CF150, recubierta con fósforo, y protegida por un obturador cuando no se encuentra en uso) y puede recogerse en formato digital mediante una cámara CCD y software específico desarrollado RAD Borland C++. ⁷ Junto con el patrón RHEED, podemos registrar también la señal de un conjunto de LEDs cercanos a la zona de sombra. Esos LEDs indican el estado (abierto/cerrado) del obturador de cada uno de los evaporadores de GC, lo que facilita la identificación de los cambios del patrón RHEED asociados al depósito de cada tipo de material (Ag, Co, Si,...), y resulta muy útil, por ejemplo, al estudiar la evolución del patrón cuando se crece una multicapa.

2.2.2 Difracción de electrones de baja energía (LEED).

2.2.2.1 Introducción.

La técnica LEED (*Low Energy Electron Diffraction*) aporta datos sobre la estructura y morfología de las primeras capas atómicas. Analizando las características geométricas del patrón LEED, y la distribución de intensidad de distintos haces difractados en función de la energía, esta técnica permite obtener información sobre muchos aspectos de la superficie. En particular, las simetrías y dimensiones de la red cristalina superficial, el grado de orden y perfección de la superficie, las posiciones de los átomos de las primeras capas, la presencia de defectos (escalones atómicos, facetas, ...), la existencia de reconstrucciones, dominios y zonas con diferentes propiedades de simetría local, etc. ¹⁰

La técnica se basa en enviar, en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra, un haz de electrones focalizado y mono-energético en el rango típicamente 30-500 eV. Los electrones emitidos por el cañón llegan a la muestra y son dispersados por la estructura periódica de la superficie cristalina. Un sistema de varias rejillas (Figura 2.15 a) selecciona aquellos retrodispersados elásticamente, acelerándolos después (mediante un potencial entre 4 y 7 kV) hacia una pantalla fosforescente. El conjunto de direcciones en que la interferencia constructiva de estos electrones alcanza un máximo da lugar al patrón LEED, que se recoge/visualiza en la pantalla (ejemplos en Figura 2.15 b, c), y cuya simetría está relacionada con la de la red recíproca de la superficie.

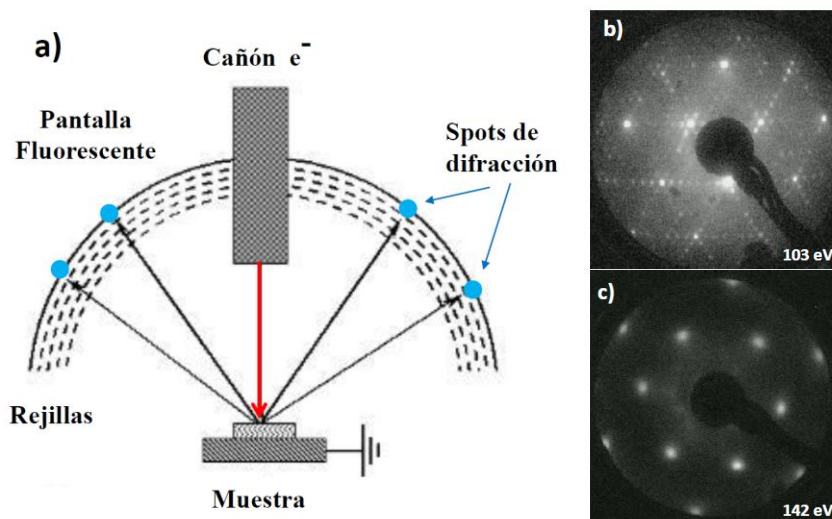


Figura 2.15. a) Esquema de una óptica de LEED en la geometría “visión por detrás”; b) y c) Diagramas LEED de superficies Si(111)-7x7 y Ag(111)-1x1, respectivamente; ambos corresponden a capas crecidas de Si y Ag por MBE sobre substratos Si(111) respectivamente, indicando en cada uno la energía del haz de e^- incidente.

La sensibilidad superficial de la técnica LEED viene determinada por el rango de energías del haz incidente: el recorrido libre medio de los electrones para esas energías (curva universal) es sólo de unas pocas capas atómicas. Muchos conceptos y aproximaciones mencionadas para RHEED en la sección 2.2.1.1 (aproximación cinemática, construcción de Ewald, notación de los haces asociados a los máximos Bragg, etc) son extensibles a LEED, teniendo en cuenta la notable diferencia entre ambas técnicas en cuanto al valor del radio de la esfera de Ewald. Asimismo, la información que se obtiene analizando los spots de difracción corresponden a un área de diámetro inferior a la longitud de coherencia, que en LEED es del orden de 10 nm para un haz de 100 eV y un equipo convencional.

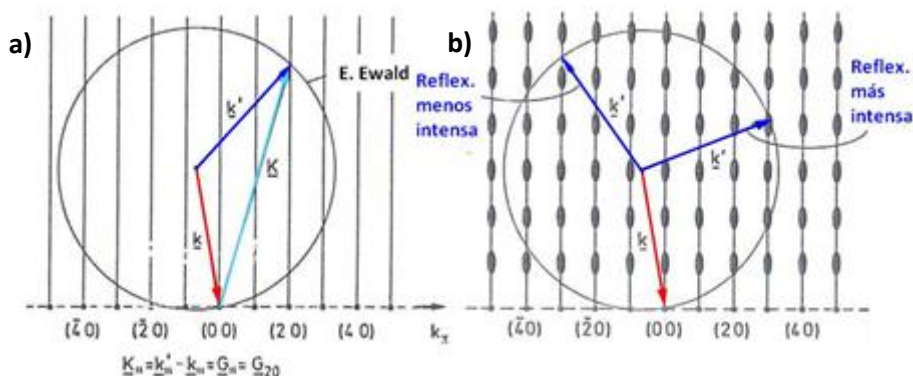


Figura 2.16. Construcciones de Ewald para dispersión elástica (como en LEED), considerando una red real que sea puramente 2D (panel a), o quasi-2D (panel b); más detalles en el texto.

La teoría cinemática (“*single scattering*”) es suficiente para entender las características esenciales de un diagrama LEED. La [Figura 2.16](#) muestra la construcción de Ewald en esta aproximación. El panel izquierdo, (a), ilustra la situación cuando la superficie es plana y monocristalina, y sólo los átomos de la capa superficial están involucrados en la dispersión (formando una red 2D), de modo que cada punto (hk) de la red recíproca 2D tiene asociada una barra o línea (continua e infinita). En cada punto de intersección de la esfera de Ewald con esas barras se verifica la condición de Bragg (que la diferencia entre las componentes paralelas a la superficie del vector de onda incidente (\mathbf{k}) y el reflejado (\mathbf{k}') sea igual a un vector (\mathbf{G}) de la red recíproca); en la [Figura 2.16 a](#), que muestra un corte a lo largo del eje \mathbf{k}_x , puede verse que tal condición se cumple para el haz (20), pero también para otros en ese mismo eje: (-40), (-30), (-20), (-10), (00), (10), (30), y análogamente en otras direcciones: (-2-2),... (11),... Al aumentar la energía del haz incidente, aumenta el radio de la esfera de Ewald y, por tanto, el número de puntos Bragg en el diagrama LEED.

En un experimento real de LEED, sin embargo, los electrones incidentes penetran varias capas atómicas, y cuanto más profundo penetran, más contribuciones en la dirección perpendicular a la superficie incluye el patrón LEED, de forma que la tercera condición de Laue tiene más importancia. Considerar “el espacio examinado en la medida LEED como una red 2D” deja de ser entonces una aproximación válida, y se produce una modulación de las intensidades de las reflexiones Bragg, respecto al caso 2D. La construcción de Ewald de la [Figura 2.16 b](#) ilustra de forma cualitativa una situación de este tipo (quasi-2D), donde las regiones de mayor grosor en cada barra de la red recíproca están asociadas a la tercera condición de Laue, que ya no puede ser despreciada.

En el caso extremo (dispersión puramente 3D, con las tres condiciones de Laue totalmente válidas), las barras continuas desaparecerían, y las regiones de mayor grosor pasarían a ser puntos en una red recíproca 3D (como en la [Figura 2.10 c](#)). En la situación intermedia (quasi-2D), [Figura 2.16 b](#), cuando la esfera de Ewald cruza una de esas zonas de mayor grosor de las barras, el correspondiente spot de Bragg es más intenso que el producido al cruzar las zonas de menor grosor; así, al cambiar la energía del haz incidente, la esfera de Ewald pasa sucesivamente por regiones de mayor y menor espesor en las barras, de forma que la intensidad de un spot Bragg dado (hk) varía periódicamente con la energía. Esto es lo que se ve experimentalmente al medir las “curvas I-V” de LEED (Intensidad del spot frente a Voltaje o energía del haz incidente).

Detectar las simetrías y grado de orden de la superficie, la presencia de superestructuras, dominios, escalones, superficies faceteadas, etc, puede hacerse

considerando teoría cinemática y analizando las características geométricas y simetrías del patrón, así como su evolución con la energía del haz incidente y la relación cualitativa entre la intensidad de los spots Bragg y del fondo del diagrama. Sin embargo, para entender en detalle los datos de intensidad del patrón LEED se requiere incorporar la “teoría dinámica” y considerar dispersión múltiple, e incluso inelástica, en las primeras capas del cristal. Debido a la fuerte interacción de los electrones de baja energía con la materia, especialmente con los electrones de valencia del sólido, los efectos de dispersión múltiple son importantes en LEED. Este tipo de análisis LEED, conocido como “análisis estructural” es mucho más complejo, pero también muy potente, y en numerosos casos ha permitido determinar, y con mucha precisión, el modelo completo de la superficie investigada a nivel atómico (posiciones de los distintos átomos de las primeras capas).

2.2.2.2 Detalle experimental.

La técnica LEED se ha utilizado especialmente en los estudios recogidos en el capítulo 3 de la memoria. Nuestra óptica es de la marca OMICRON y del tipo llamado “visión por detrás” (*rearview*), como el esquema de la [Figura 2.15](#). Está situada en la cámara intermedia (IMC) del MBE, por lo que en general se ha usado para caracterizar el orden cristalino de las superficies de los substratos antes de introducirlos en GC (tras las preparaciones en IMC), o el de las muestras recién crecidas en GC. La óptica está colocada en la parte de arriba de IMC, enfrentada al manipulador. En el centro de la óptica se encuentra el cañón de electrones, y justo enfrente se sitúa la muestra a analizar, a una distancia adecuada para la focalización y conectada a tierra. La imagen del diagrama de difracción se forma en una pantalla semiesférica, y es accesible a través de una ventana (tamaño CF150) situada detrás. El patrón LEED puede registrarse digitalmente mediante una cámara de video colocada sobre esa ventana (ver [Figura 2.2](#), parte superior de IMC).

2.2.3 Espectroscopía de electrones Auger (AES).

2.2.3.1 Introducción.

La espectroscopía de electrones Auger (AES) es una de las técnicas más extendidas para realizar análisis químico de los elementos presentes en la superficie de un sólido. Está basada en el efecto Auger, ilustrado en el esquema de la [Figura 2.17](#), donde se muestran tres tipos de transiciones Auger (denominadas según los niveles electrónicos involucrados en cada una). El proceso es el siguiente: primero se produce un hueco en un nivel interno del átomo (nivel K en [Figura 2.17 a](#)), y ese hueco es llenado por un electrón de un nivel superior, que puede ser un nivel interno (nivel L_1 en [Figura 2.17 a](#)) o de la banda de valencia; el efecto Auger ocurre cuando un tercer electrón, del mismo nivel o de uno superior (nivel L_2 en [Figura 2.17 a](#)), toma la energía liberada en esa

transición y es emitido (electron Auger). Una propiedad importante es que la energía del electrón Auger es independiente de la energía usada para producir la ionización, y característica del elemento que lo emite. La sensibilidad superficial de AES (típicamente: 0,5 a 3 nm) viene dada por la limitada profundidad de escape de los electrones (curva universal del recorrido libre medio).

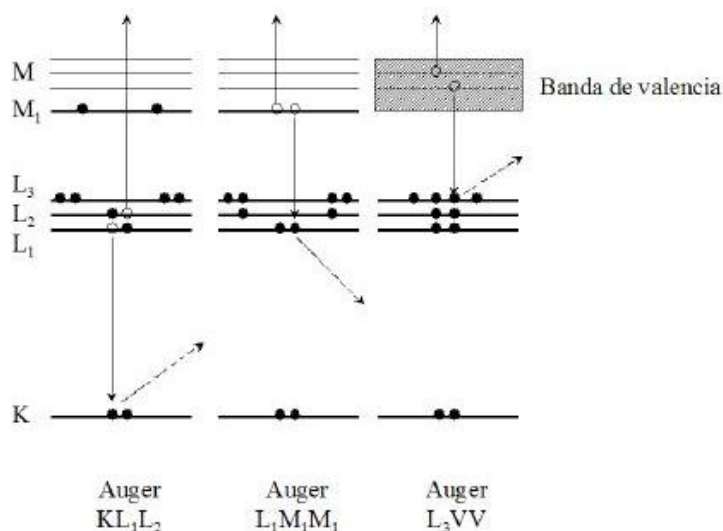


Figura 2.17. Diagrama esquemático de los niveles electrónicos involucrados en tres ejemplos típicos de transiciones Auger: a) KL_1L_2 ; b) $L_1M_1M_1$; c) L_3VV .

La instrumentación básica de la técnica AES es una fuente de excitación y un analizador de electrones o espectrómetro. El proceso inicial de ionización puede ser producido por irradiación con un haz focalizado de electrones, o de rayos-X. Lo importante es que el haz permita ionizar los niveles internos de interés con una eficiencia elevada. En un cañón de electrones para AES, las energías típicas del haz están entre 2 y 5 KeV (en algunos casos pueden llegar hasta 10 ó 30 KeV), con corrientes en el rango de micro- a nano-amperios. Dependiendo del tipo de cañón y las condiciones de operación, el spot varía entre decenas de nanómetros y micras. En la excitación con rayos X, bastan las fuentes típicas de la técnica XPS, con ánodos de Al o Mg (energías de fotones > 1250 eV).

El espectrómetro es la parte fundamental de la técnica AES. Se encarga de detectar los electrones emitidos desde la superficie de la muestra y analizar su energía cinética. Hay varios tipos de analizadores. Dos de los más usados son el analizador cilíndrico coaxial (*Cylindrical Mirror Analyser*) y el hemiesférico (*Concentric Hemispheric Analyser*). En ambos casos (CMA, CHA), el campo electrostático aplicado entre los dos semicilindros, o semiesferas, defleca los electrones que llegan a la entrada del analizador; la trayectoria que éstos siguen depende de su energía, de modo que, para un

valor dado del campo, en la salida del analizador se pueden contabilizar los electrones correspondientes a una determinada ventana de energía. El rango típico de energías analizadas en AES va de 20 eV a 1500 eV. En equipos que no están dedicados exclusivamente a análisis espectroscópicos es frecuente usar también, para las medidas Auger, el analizador de rejillas de la óptica LEED, por el ahorro de espacio en la cámara de vacío que esto supone; sin embargo, la eficiencia y resolución energética de este tipo de analizador suele ser menor que los CMA o CHA; en particular, el aquí empleado es menos sensible para detectar señales Auger de media y alta energía (a partir de 100-150 eV). El cañón de electrones en este caso (usando la óptica LEED) está integrado en el propio analizador (en su eje central), como ocurre frecuentemente también en los de tipo CMA.

Puesto que la señal de las transiciones Auger suele ser pequeña en comparación con las de otros tipos de electrones detectados, es frecuente medirla en forma derivada (para distinguir mejor los picos Auger del alto fondo de electrones secundarios generados a baja energía). En muchos casos la derivada se obtiene superponiendo al voltaje del analizador un pequeño voltaje alterno, y detectando la señal sincronizada en fase mediante un amplificador tipo “Lock-in”. En los análisis que buscan alta resolución lateral (mapas de composición) o química (identificación de las componentes asociadas a distintos estados o enlaces de un elemento) generalmente se trabaja con el espectro sin derivar. La energía usada para definir o nombrar una transición Auger es diferente en una u otra forma: en el modo derivado corresponde al mínimo del pico Auger, y en el integrado al máximo.

2.2.3.2 Detalle experimental.

La técnica AES se ha utilizado especialmente en la investigación de los materiales descritos en los capítulos 3 y 6 de la memoria, midiendo en dos equipos instrumentales diferentes: i) medidas *in situ*, en el equipo de MBE, y ii) medidas *ex situ* de muestras seleccionadas, realizadas en un equipo del ICMM especializado en espectroscopías electrónicas superficiales (XPS y AES) con alta resolución energética y lateral.

En el sistema de MBE, las medidas AES se realizan en la cámara intermedia (IMC), usando el cañón de electrones de la óptica de LEED (filamento de LaB_6), pero alimentado con una electrónica de control específica para Auger, que permite elevar la energía del haz hasta 3.5 KeV. Nuestras condiciones de trabajo usuales para AES son 2 KeV y corrientes de emisión entre 70 y 120 microamperios. El haz se dirige perpendicularmente a la muestra, conectada a tierra. El analizador es el de la óptica LEED, usando otra electrónica y un software de control y adquisición de datos comercial (OMICRON), específico para AES. La señal se obtiene en forma derivada (dI/dV) a través de un *lock-in* (condiciones usuales de sensibilidad: 2 y 5 mV). Se trata

de una técnica rutinaria de análisis en nuestro equipo para la preparación de sustratos antes del crecimiento (sobre todo, cuando la limpieza inicial de la superficie es una etapa crucial); ver ejemplos en apartado del capítulo 3.2 [Figura 3.6](#). También se usa tras crecer las distintas capas, para comprobar la ausencia de contaminantes y de efectos de segregación superficial, o en experimentos “test”, para optimizar un proceso.

Las medidas realizadas en el equipo especializado corresponden a análisis combinados AES-XPS, en los que además era importante detectar el estado químico de un elemento dado a distintas profundidades de la muestra, o en posiciones específicas que requerían alta resolución lateral y microscopía SEM-FE *in situ*. Dos ejemplos: a) la investigación realizada para detectar la presencia de Co metálico o en forma de óxido, a distintos tiempos desde que la muestra fue preparada, y según la capa esté más o menos cercana a la superficie o al sustrato de MgO; b) investigar la presencia de compuestos o aleaciones C-Si, tanto en las nanopirámides de Si/Si(001) crecidas por MBE, como fuera de ellas. Este equipo especializado de AES-XPS-SEM está descrito en más detalle en el apartado 2.3.5. Cuenta con fuentes de rayos X monocromática (Al-K α) y dual (Mg/Al), cañón de electrones con filamento de emisión de campo y analizador de electrones hemiesférico, con dos tipos de detector bidimensional. Los espectros AES se obtienen con software comercial (SPECS), en modo integrado o derivado, según convenga.

2.3 Técnicas de caracterización “ex-situ”

Se describen aquí las técnicas utilizadas para completar el análisis, una vez que las muestras han salido del sistema de vacío donde se han preparado los sustratos, o crecido las capas. Varias de las técnicas (XRD, XRR, AFM, SEM, STEM, XPS) se han empleado para ampliar el estudio químico, estructural y morfológico realizado previamente “in situ”, mientras que otro grupo de técnicas y equipos (magnetometría VSM, SQUID, PPMS) se ha usado en la caracterización magnética capítulos 4, 5 y 6. En cada grupo, se presentan primero las técnicas usadas de forma más general, y después las de casos puntuales.

2.3.1 Difraccion y reflectometría de rayos-X (XRD, XRR).

2.3.1.1 Introducción.

La difracción de rayos-X (XRD-“*X-Ray Diffraction*”) es una técnica muy usada en el análisis de materiales, ya que proporciona información estructural a escala atómica (las longitudes de onda de los rayos-X son del mismo orden que las distancias típicas entre átomos en el sólido) y en muchos casos puede realizarse de forma relativamente rápida, no destructiva, y con equipos que no requieren entorno de vacío ni condiciones especiales de preparación de muestras. Además del empleo tradicional de XRD en muestras de polvo cristalino, esta técnica (en distintas modalidades y geometrías) es muy usada para investigar multicapas y láminas delgadas, pues aporta información estructural y morfológica relevante;^{4,11,12} por ejemplo, permite determinar la estructura cristalina del sustrato y las capas, el espesor de las láminas, el tamaño promedio de grano, el periodo de las superredes, la presencia de texturas, dominios cristalinos y deformaciones de la red, etc.

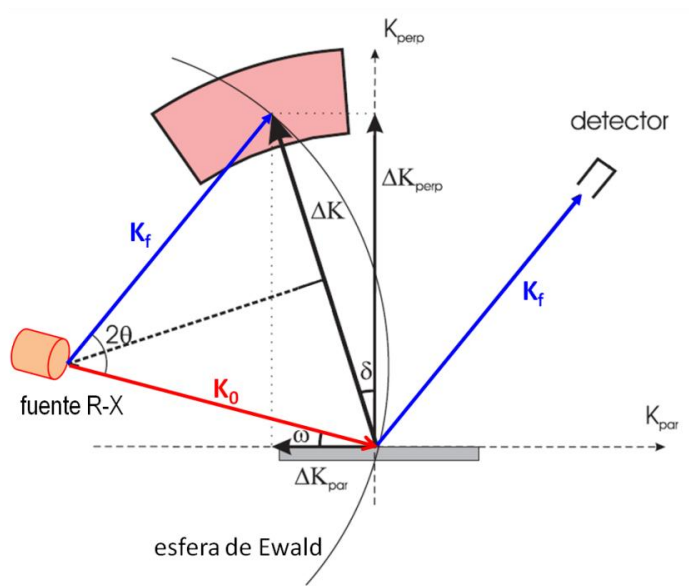


Figura 2.18. Representación esquemática de una medida XRD indicando los principales elementos y parámetros implicados; más detalles en el texto.

En las medidas de XRD (Figura 2.18) se recoge la intensidad de radiación difractada por una muestra cristalina al hacer incidir sobre su superficie un haz de rayos-X monocromático ($\lambda[\text{nm}] = 1,24 / E[\text{KeV}]$; $k = 2\pi/\lambda$). De forma similar a lo ya comentado para difracción de electrones (Figura 2.10 c), cuando el momento transferido ($\Delta\mathbf{K} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_0$) en XRD coincide con un vector (\mathbf{G}) de la red recíproca del material, se produce un pico o máximo de difracción (condición de von Laue en la aproximación clásica). El rango de reflexiones accesibles en el espacio recíproco puede ampliarse usando rayos-X de mayor energía (mayor diámetro de la esfera de Ewald). La intensidad de las reflexiones viene determinada por la estructura cristalina y la composición de la base. Dos diferencias remarcables de XRD respecto a RHEED y LEED son: la mayor longitud de penetración de los rayos X, y que su interacción con el sólido no es tan fuerte como la de los electrones.

El equipo instrumental básico en XRD está compuesto por: la fuente de rayos-X, el detector, los sistemas ópticos (espejos, monocromador, lentes, rendijas,...) que actúan sobre el haz incidente y el difractado, y los goniómetros que permiten variar las posiciones angulares de muestra y detector (los grados de libertad en estos movimientos varían con el equipo). Como fuente de rayos-X puede usarse radiación sincrotrón (lo que permite variar la longitud de onda incidente) o un tubo de rayos-X (típicamente CuK_α). En función del problema a analizar, hay diversas configuraciones y geometrías, algunas de las cuales se detallan después. En general, considerando el plano definido por las direcciones de incidencia y detección, ω denota el ángulo entre

la dirección de los rayos-X incidentes y el plano de la superficie de la muestra, y 2θ el ángulo entre la dirección del haz incidente y la del haz difractado que se está analizando.

2.3.1.2 *Detalle experimental.*

En este estudio se han utilizado dos sistemas experimentales:

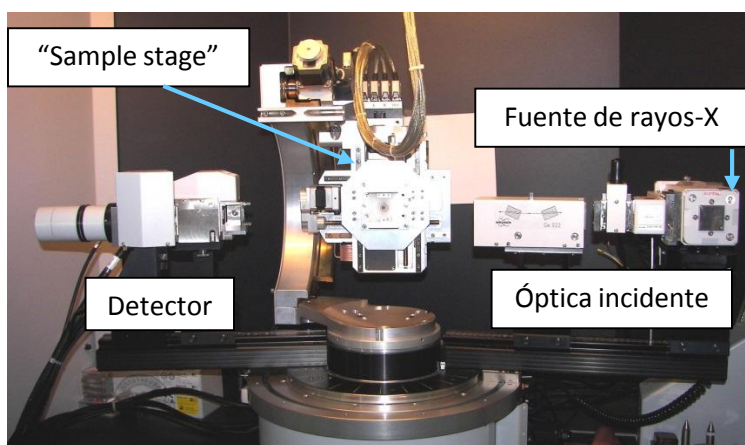


Figura 2.19. Difractómetro de cuatro círculos y alta resolución del ICMC, especialmente dedicado al estudio de láminas delgadas; se indican sus principales elementos.

- **A)** El difractómetro de cuatro círculos y alta resolución (Bruker AXS D8 Discover) del laboratorio de XRD en el ICMC (Figura 2.19), que está especialmente dedicado al estudio de sistemas mono y policristalinos de lámina delgada. El equipo tiene una cuna Euleriana de cuatro círculos con tres traslaciones. La fuente es un tubo de rayos-X con ánodo de Cu ($\text{CuK}\alpha$; $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$), y la óptica del haz incidente está equipada con un monocromador (monocristal de Ge) y un espejo de Göbels. Los principales parámetros y movimientos están indicados en la Figura 2.20, donde pueden verse los ángulos de incidencia (ω) y detección (2θ) antes definidos, las traslaciones (ejes X, Y, Z), y las rotaciones χ , ω y ϕ , asociadas a giros alrededor de los ejes X, Y y Z, respectivamente. El difractómetro cuenta con dos opciones o tipos de detector: un cristal de centelleo (*scintillator+ pathfinder*), y uno sensible a la posición (PSD), que a su vez puede operar en modo 1D ó 0D.

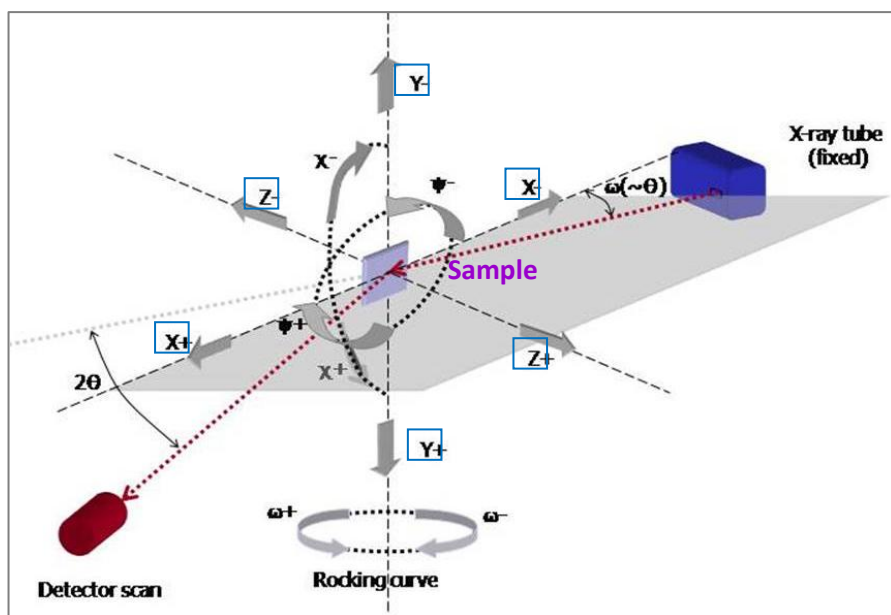


Figura 2.20. Esquema ilustrativo de los principales parámetros (posiciones en ejes X, Y, Z y ángulos) que es posible variar en el difractómetro de la Figura 2.19; se indican asimismo varios tipos o modos de medida frecuentemente utilizados (más detalles en el texto).

- **B)** El difractómetro de seis círculos de la línea española de radiación sincrotrón (SpLine, rama BM25) del ESRF-“European Synchrotron Radiation Facility” (Grenoble, Francia). En la Figura 2.21 se muestra una foto y un esquema del equipo. Tres de los círculos (theta- θ , chi- χ , phi- ϕ) están asociados al movimiento de la muestra, dos círculos (delta- δ , gamma- γ) al del detector, y el último círculo (mu- μ) al movimiento conjunto de muestra y detector.

Este equipo ofrece asimismo alta resolución (HR-XRR-“High-Resolution X-Ray Reflectivity”), y permite acceder prácticamente a todo el espacio recíproco; es decir, tiene suficientes grados de libertad para colocar muestra y detector de modo que se pueda estar en condiciones de difracción para casi todas las reflexiones. Aprovecha también varias ventajas asociadas al empleo de la radiación sincrotrón: posibilidad de variar a voluntad la energía/longitud de onda de la radiación monocromática incidente, ofreciendo al mismo tiempo un flujo de fotones y un grado de focalización muy elevados. El sistema de medida facilita además la identificación de la “matriz de orientación” del sustrato monocristalino, y a partir de dicha matriz, la localización de reflexiones (hkl) del sustrato (o de las capas epitaxiales). En esta memoria, las medidas realizadas en SpLine corresponden a multicapas de Co/Ag crecidas sobre sustratos MgO(001) sin capa mediadora - “buffer” adicional de Ag, (ver en el apartado 3.3.3.3), y en ellas se han usado Rayos-X de 15 KeV ($\lambda = 0.8062 \text{ \AA}$).

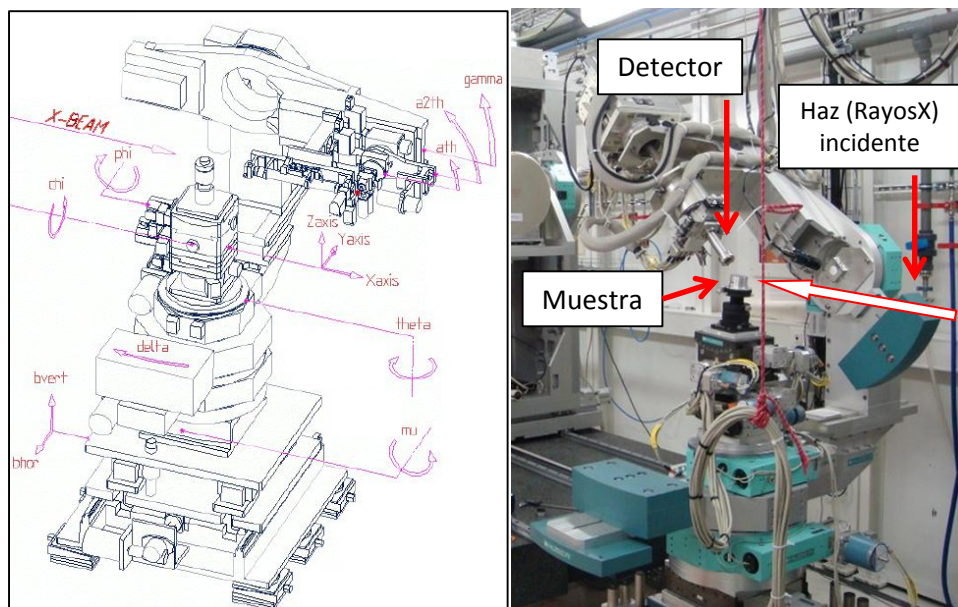


Figura 2.21. Esquema y foto del difractor de seis círculos de la línea de sincrotrón Spline (BM25) en el ESRF, señalando las posiciones de muestra, detector y haz incidente, así como los movimientos angulares y de translación disponibles (detalles en el texto).

2.3.1.3 Principales tipos de medida utilizados.

Geometría θ - 2θ de Bragg-Brentano: Es muy usada para muestras policristalinas, tanto en difracción de polvo como de película delgada. Como puede verse en [Figura 2.22](#), el haz de rayos-X incide con un ángulo $\omega = \theta$ sobre la superficie de la muestra, y el detector se sitúa formando el mismo ángulo θ con la superficie (2θ con la fuente de rayos X).

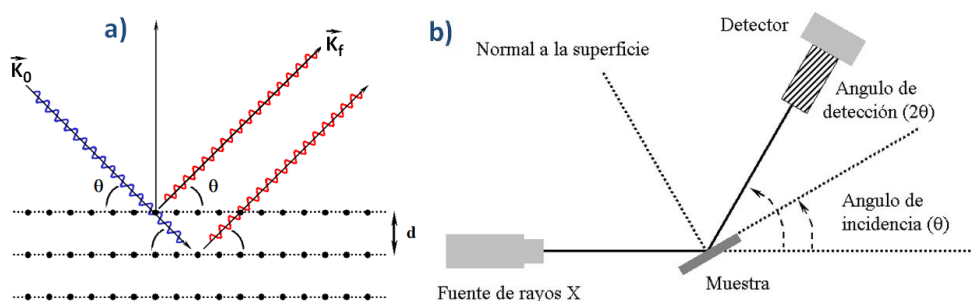


Figura 2.22. a) Reflexión de Bragg para una familia de planos ($h k l$) paralelos a la superficie y separados una distancia d ; b) configuración de fuente, muestra y detector en la geometría θ - 2θ .

Se trata pues de una configuración simétrica ([Figura 2.22 a](#)), en la que los ángulos de incidencia y detección respecto a la superficie (ω y θ) son idénticos y varían de forma

sincronizada (Figura 2.22 b), manteniendo constante la relación $\theta/2\theta$. En esta geometría, el momento transferido es siempre perpendicular a la superficie de la muestra, variando su módulo al variar θ , lo que permite sondear periodicidades en la dirección perpendicular. Dependiendo del rango examinado (alto o bajo ángulo), se exploran distintas escalas. Las típicas distancias interplanares en un cristal (del orden de varios Å) corresponden a ángulos altos ($\theta > 10^\circ$), mientras que las medidas a bajo ángulo (Reflectividad de Rayos-X", XRR) exploran distancias mayores y se comentarán después.

Puesto que en la geometría θ - 2θ sólo se detectan picos de difracción correspondientes a planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra, dicha configuración es muy útil para analizar láminas monocristalinas, así como para identificar texturas en láminas policristalinas: en este último caso, si la orientación de los microcristales no es aleatoria, sino que hay orientaciones preferentes, las intensidades relativas de los picos de difracción observados serán diferentes a las del material en polvo. La Figura 2.24 muestra un ejemplo de este tipo de medidas θ - 2θ en una multicapa de Co/Ag crecida por MBE sobre MgO(001).

La geometría θ - 2θ en XRD permite determinar la distancia entre planos paralelos a la superficie de la muestra, lo que ayuda a identificar la fase cristalográfica del material y posibles variaciones del parámetro de red. Para esto basta considerar la descripción de Bragg (Figura 2.22 a), según la cual, para una familia de planos (hkl), se observarán máximos de intensidad cuando la diferencia de camino recorrido por los rayos reflejados en dos planos paralelos sucesivos (separados por una distancia d_{hkl}) sea un múltiplo entero de la longitud de onda (λ) de los rayos-X incidentes:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (2.iii)$$

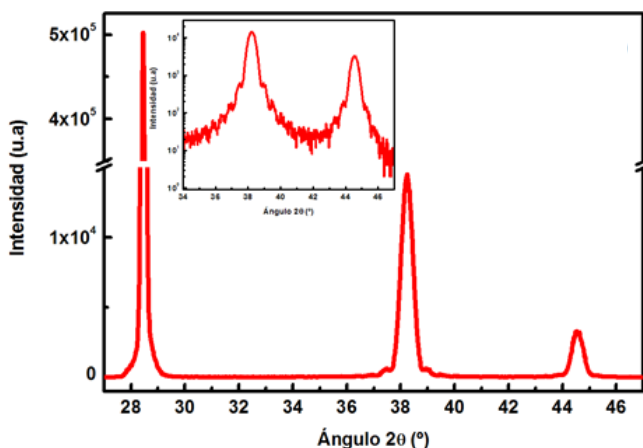


Figura 2.23. Difractograma de alto ángulo medido en la línea SpLine del ESRF con la geometría θ - 2θ . Corresponde a una multicapa Co/Ag(111) crecida por MBE sobre Si(111). Más detalles en el texto.

Además de la información cristalográfica obtenida a partir de la posición angular de cada pico en el difractograma, la anchura del pico puede ayudar a estimar el tamaño promedio de grano en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra, y/o del espesor de la capa. Cuando la anchura del pico experimental observado es superior a las contribuciones instrumentales (anchura de los rayos X incidentes, resolución de las rendijas,...), se puede deconvolucionar y analizar la contribución debida a la muestra, que en general está asociada (y es inversamente proporcional) al número de planos cristalinos que difractan coherentemente, aunque la presencia de inhomogeneidades, tensiones, etc, también contribuye al ensanchamiento del pico. En una lámina cristalina perfecta, esa anchura (no instrumental) es inversamente proporcional al espesor de la lámina, y la anchura a media altura (FWHM-“Full width at half maximum”) viene dada por la fórmula de Scherrer:¹³

$$FWHM = 0.94\lambda / [\langle L_c \rangle \cos(\theta_B)] \quad (2.iv)$$

donde la anchura FWHM está expresada en radianes, $\langle L_c \rangle$ es el espesor de la lámina, θ_B es el ángulo de reflexión de Bragg, y 0.94 es el valor más general del factor de forma del cristal. Cuando la capa no es un cristal perfecto y existen dominios cristalinos (o granos) con ligeras variaciones en la orientación cristalina (como ocurre si hay defectos de apilamiento), $\langle L_c \rangle$ está relacionado con el tamaño de grano (en la dirección perpendicular al plano de la película).

Reflexiones asimétricas. Medidas fuera del plano de difracción $\theta-2\theta$. La [Figura 2.24](#) ilustra otro tipo de experimentos XRD que son frecuentes en el análisis de láminas delgadas y capas epitaxiales, para estudiar la microestructura en el plano. Consiste en medir reflexiones asimétricas (que no corresponden a planos paralelos a la superficie de la muestra) al variar el ángulo Ψ (“ Ψ -scan”), girando alrededor del eje (Z) perpendicular a la superficie de la muestra ([Figura 2.20](#)). Este tipo de medidas resulta muy útil para detectar la presencia de microcristales y dominios cristalinos que tienen la misma orientación en la dirección perpendicular a la superficie de la muestra (orientación preferencial), pero las orientaciones de los ejes cristalográficos situados en el plano son diferentes; tales dominios no se distinguirían en la geometría $\theta-2\theta$ antes descrita.

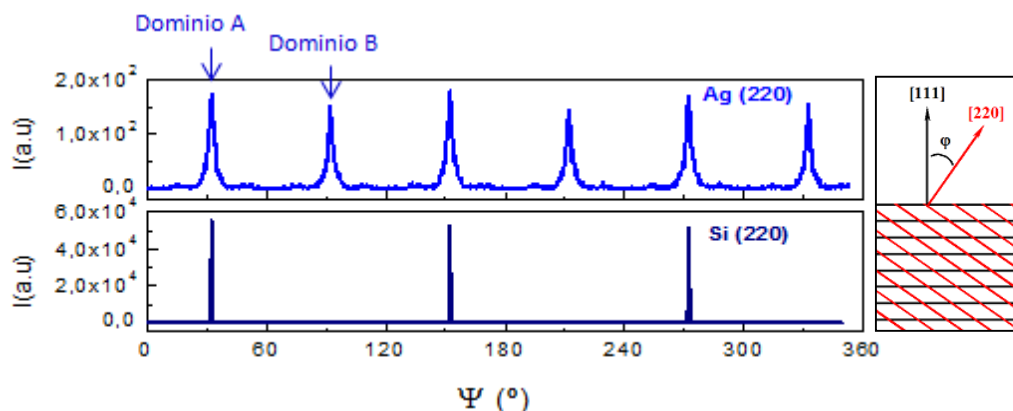


Figura 2.24. Difractogramas correspondientes a las reflexiones asimétricas (220) de Ag y Si en una muestra con capas de ambos materiales crecidas por MBE sobre Si(111); se observan dos dominios (A y B) en la capa de Ag(111). A la derecha, representación esquemática de planos (220) y (111).

El ejemplo de la [Figura 2.24](#) se ha medido en una muestra con capas epitaxiales de Si y Ag crecidas sucesivamente por MBE sobre una oblea de Si(111), y donde la capa de Si(111) actúa como tampón (*buffer*) para la de Ag. Los difractogramas corresponden a la reflexión (220) en ambos materiales durante una rotación completa ($\Psi=0^\circ$ - 360°). La reflexión (220) es en este caso una reflexión asimétrica, cuyos planos forman un ángulo de 35.26° respecto a los planos (111), paralelos a la superficie de la muestra. Las medidas han sido realizadas con radiación CuK_α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$). En el difractograma de Si sólo se detectan tres picos (separados 120° entre sí), asociados a la simetría de orden tres de la red de Si(111). En contraste, en la capa de Ag se observan seis picos (separados 60° entre sí), que revelan la existencia de dos tipos de dominios en el plano. Se trata de dominios antifase: uno de ellos (A) sigue la misma orientación que el material (Si(111)) sobre el que crece, mientras que el otro tipo de dominios (B), más minoritario, está rotado 180° .

Mapas del espacio recíproco (RSM-“Reciprocal Space Maps”): Combinando de forma adecuada los movimientos de muestra y detector se puede recoger la intensidad difractada en un área dada del espacio recíproco (zona señalada en rojo en [Figura 2.18](#)). Los mapas RSM son representaciones bidimensionales que indican, mediante un código de colores o curvas de nivel, cómo se distribuye la intensidad difractada en esa área. Este tipo de medidas son útiles para estudiar la microestructura de capas crecidas sobre un sustrato (aquí han sido usadas en el capítulo 3.3.3.3). Los mapas RSM, donde frecuentemente se visualizan y comparan reflexiones de capa y sustrato, proporcionan información sobre el desajuste de los parámetros de red y cómo se resuelve ese desajuste (si lo hay) en el plano de la superficie y en la dirección de crecimiento, facilitando la identificación y cuantificación de fenómenos de relajación, tensión,

distorsión estructural, etc; también informan sobre el grado de mosaicidad y de desorientación de la lámina, variaciones en el espaciado intercapa, espesor de las capas, periodo de superred, etc. Los ejemplos de las [Figura 2.25](#) y [Figura 2.26](#) ilustran algunas de estas situaciones.

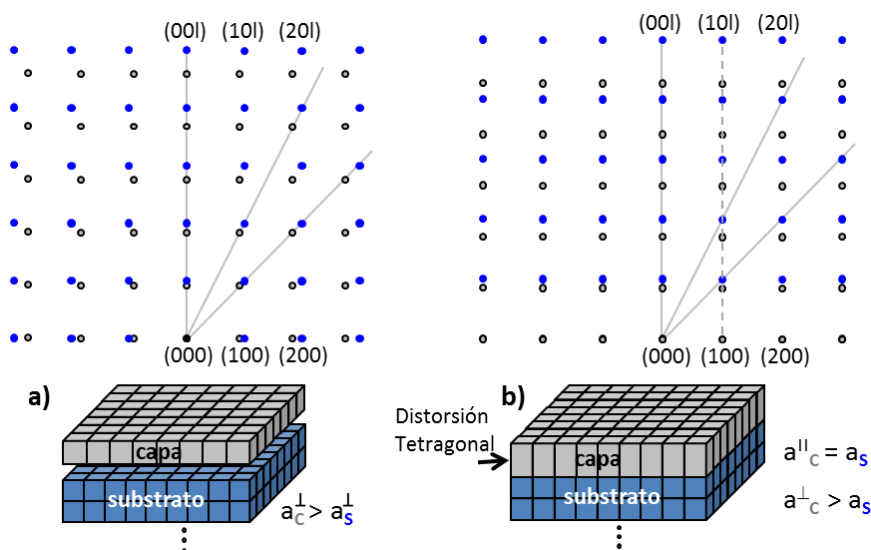


Figura 2.25. Posiciones relativas de las reflexiones XRD de capa (gris) y sustrato (azul) en el plano “*hl*” suponiendo que la capa crece totalmente relajada (a) o tensionada (b); más detalles en el texto.

Por sencillez, en estos ejemplos se ha considerado que las estructuras cristalinas de los materiales en volumen, tanto de la capa como del sustrato, son una red cúbica simple (con parámetros característicos a_c y a_s , respectivamente), y que el plano del depósito es una superficie (001). Las posiciones relativas de las reflexiones de capa y sustrato son diferentes si la capa crece totalmente relajada con parámetro de red mayor que el sustrato (paneles a), o tensionada (distorsión tetragonal conservando el parámetro de red en la superficie) (paneles b), y los correspondientes mapas RSM (áreas delimitadas con línea gris en [Figura 2.26](#)) revelan esto claramente.

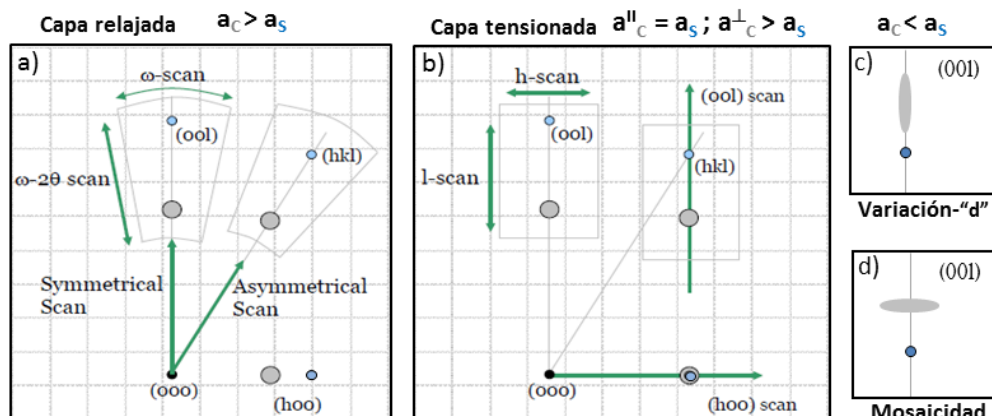


Figura 2.26. Representación esquemática de las regiones (plano “hl”) del espacio recíproco analizadas en medidas XRD para distintos tipos de barridos (“scans”) y mapas RSM. Se indican las reflexiones respectivas de capa (gris) y sustrato (azul) para diversos escenarios (paneles a-d); detalles en texto.

En el caso (a), la capa mantiene su parámetro de red del volumen, y las reflexiones de capa y sustrato quedan pues alineadas radialmente con el punto central (000) del espacio recíproco, desplazadas entre sí. El valor del desplazamiento y su signo dependen de la diferencia entre los respectivos parámetros de red. En el caso (b), el parámetro de red en el plano del depósito es igual al del sustrato ($a_c^{\parallel} = a_s$), y en la dirección de crecimiento (a_c^{\perp}) se amplía o reduce (según proceda), ocasionando una distorsión tetragonal de la red; así, las reflexiones de capa y sustrato coinciden en el eje horizontal (“h”), pero en general, en el espacio recíproco, no están alineadas radialmente, sino perpendicularmente al plano de la muestra (a lo largo de las direcciones paralelas al eje vertical “l”). Tanto en esos casos como en otros en los que se producen diferencias entre las posiciones de las respectivas reflexiones de capa y sustrato (por ejemplo, cuando el plano de la película no es paralelo al de la superficie del sustrato, sino que hay un ángulo de desorientación), los mapas RSM facilitan la visualización de tales diferencias y permiten determinar los parámetros relevantes. Nótese que en los ejemplos a) y b) de las [Figura 2.25](#) y [Figura 2.26](#), el parámetro de red de la capa es mayor que el del sustrato ($a_c > a_s$), mientras que en los paneles c) y d) de la [Figura 2.26](#) sucede lo contrario: ($a_c < a_s$), ilustrando el efecto que esto tiene en el signo del desplazamiento de las reflexiones de la capa respecto al sustrato.

Los mapas RSM resultan asimismo útiles para determinar, tanto el grado de mosaicidad de una película cristalina, como variaciones aleatorias del espaciado interplanar en la dirección perpendicular al plano del depósito. Las variaciones del espaciado se manifiestan en la reflexión de la capa ([Figura 2.26](#) c) como un ensanchamiento en la dirección vertical (o radial, según proceda), mientras que la

mosaicidad produce el ensanchamiento en la dirección perpendicular (dirección horizontal en el ejemplo de [Figura 2.26 d](#)).

Reflectividad de rayos X (XRR-“X-Ray Reflectometry”): En este tipo de medidas el haz de rayos X incide sobre la superficie de la muestra a ángulos muy bajos. El momento transferido es muy pequeño, de modo que la longitud característica es mucho mayor que las distancias interatómicas, y el material puede considerarse como un medio continuo, con una distribución de densidades electrónicas asociadas a los números Z de los elementos constituyentes. La intensidad difractada se debe fundamentalmente a las diferencias de esa densidad electrónica (cambios en el índice de refracción) en las distintas intercaras (aire-lámina, lámina-substrato,...). La geometría más usual es la θ - 2θ de Bragg-Brentano descrita anteriormente, que sondea la dirección perpendicular a la superficie. La técnica XRR es específica de lámina delgada, en cuanto que la información que proporciona no se refiere a la cristalografía del material (de hecho, XRR funciona también en capas no cristalinas), sino a ciertas características morfológicas de la lámina: espesor total de la capa o capas, rugosidad superficial y de las intercaras, estructura de capas o perfil composicional, periodo de una superred, etc. El esquema de la [Figura 2.27](#) indica las relaciones de estas características de la lámina con las del correspondiente diagrama de reflectividad-XRR.

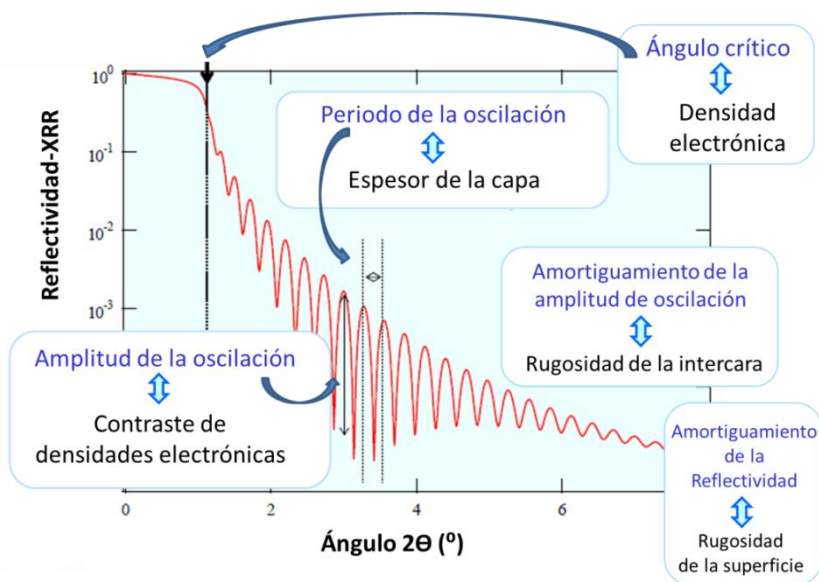


Figura 2.27. Descripción esquemática de las principales características del diagrama de reflectividad- XRR de una lámina delgada de un material (espesor > 10 nm) depositada sobre un sustrato de otro material. Diagrama medido en la geometría θ - 2θ .

La Figura 2. 27 ilustra el método habitualmente usado para determinar el espesor “ d ” de una lámina a partir de las posiciones angulares en las que aparecen las franjas de interferencia en una medida XRR. Aplicando la ley de Bragg, y definiendo Q_n para los sucesivos órdenes de interferencia como se indica a continuación,

$$2d\sin\theta_n = n\lambda \quad Q_n = \frac{4\pi\sin\theta_n}{\lambda}$$

se obtiene una relación lineal entre Q_n y d , de modo que el espesor puede determinarse mediante un sencillo ajuste lineal (ver inset en Figura 2.27):

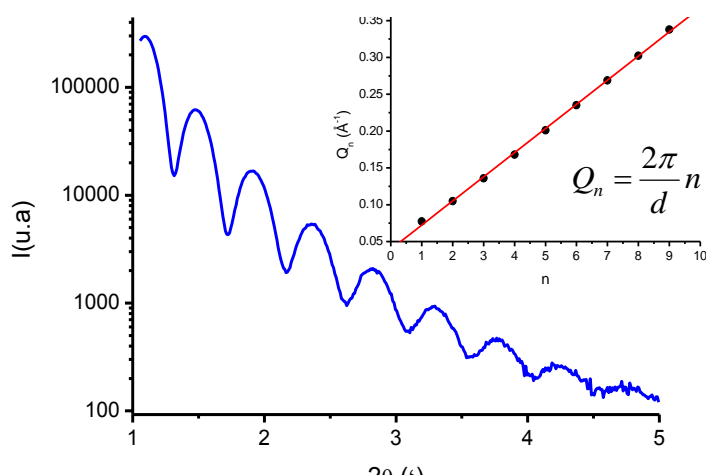


Figura 2.27. Reflectividad (XRR) de una lámina de Ag sobre un sustrato de Si, y cálculo de su espesor.

2.3.2 Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM).

2.3.2.1 Introducción.

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM-“*Atomic Force Microscopy*”) es un técnica de las llamadas microscopías de campo cercano (SPM-“*Scanning Probe Microscopy*”), en las que una sonda local (punta) realiza barridos sobre la superficie de la muestra y se analiza la interacción entre sonda y muestra. En particular, AFM es un técnica bastante versátil en cuanto al entorno de trabajo (puede funcionar en aire, atmósfera controlada, alto y ultra-alto-vacío e incluso líquidos), proporciona información sobre la topografía y morfología superficial de la muestra sin estar limitada por las propiedades de conducción de ésta, y presenta una alta resolución lateral (entre 5 y 20 nm generalmente, pudiendo llegar a resolución atómica). Todo ello hace que sea idónea para la caracterización de superficies micro- y nano-estructuradas, y aquí ha sido utilizada en el estudio de todos los sistemas.

La técnica de AFM, como la microscopía de fuerzas magnéticas (MFM), forma parte del grupo de microscopías de fuerzas (SFM-“*Scanning Force Microscopy*”), cuyo funcionamiento se basa en detectar y registrar los cambios de posición que experimenta la sonda local debido a las fuerzas de interacción con la superficie de la muestra. Esas fuerzas pueden tener distintas contribuciones,^{4,14,15} incluyendo fuerzas de van der Waals, interacciones químicas, fuerzas capilares, magnéticas, electrostáticas, de fricción, adhesión, ..., de modo que las técnicas SFM pueden proporcionar información no sólo de la topografía, sino también de propiedades mecánicas, magnéticas, de conducción, etc.

Las fuerzas que actúan dependen del sistema y de la distancia entre punta y muestra. En general, en ausencia de fuerzas eléctricas, magnéticas y de capilaridad, la interacción está gobernada por fuerzas intermoleculares y puede obtenerse del potencial de Lennard-Jones,¹⁶ que describe, en función de la distancia, la energía de interacción de dos átomos o moléculas cuando su separación es de unos pocos angstroms.¹⁷ En distancias cortas la interacción es repulsiva, debida a fuerzas iónicas, con valores típicos de 10^{-7} N; este régimen se alcanza cuando las nubes electrónicas de punta y muestra entran en contacto. Para distancias mayores ($10\text{--}200$ Å) la fuerza es predominantemente atractiva, y debida a interacciones van der Waals si se trabaja en aire, con valores en el rango de 10^{-12} N. Estos dos regímenes, atractivo y repulsivo, definen los modos de trabajo habituales en SFM: modos dinámicos (no contacto o contacto intermitente) y modo estático (contacto).

La Figura 2.28 a ilustra de forma esquemática el funcionamiento de un microscopio AFM. La punta, generalmente piramidal o cónica, está situada al final de una micropalanca (*cantilever*). La fuerza que experimenta por su interacción con la muestra se traduce en una deflexión del *cantilever* o modificación de sus propiedades dinámicas; la deflexión es detectada haciendo incidir un haz láser sobre la micropalanca y captando su reflexión en un fotodetector de cuatro cuadrantes. El fotodetector proporciona la señal AFM, que es sensible a las deflexiones verticales y laterales de la micropalanca: cada cuadrante genera un voltaje proporcional a la intensidad detectada, de modo que se pueden separar las señales debidas a las fuerzas perpendiculares al plano del *cantilever* (que originan una deflexión vertical), y a las fuerzas laterales o de fricción (perpendiculares al eje del *cantilever* y que son las que producen la torsión). Así, al desplazar la punta sobre la superficie se puede obtener simultáneamente un mapa de la topografía (manteniendo una distancia punta-muestra constante) y de la fricción superficial. El cabezal donde se coloca la punta contiene también el sistema de detección óptica, incluyendo láser y fotodiodo. Dependiendo de la constante de fuerza del *cantilever* y del modo de trabajo se puede variar el rango de distancias para medir la interacción punta-muestra, que oscila entre 100 y 10^{-1} nm. La

resolución horizontal está determinada por el diámetro final de la punta, y la resolución vertical es mayor cuanto más acusada sea la dependencia de la interacción con la distancia. La dureza y el radio de la punta se seleccionan en función de las características de la muestra a estudiar y del modo de operación del microscopio.

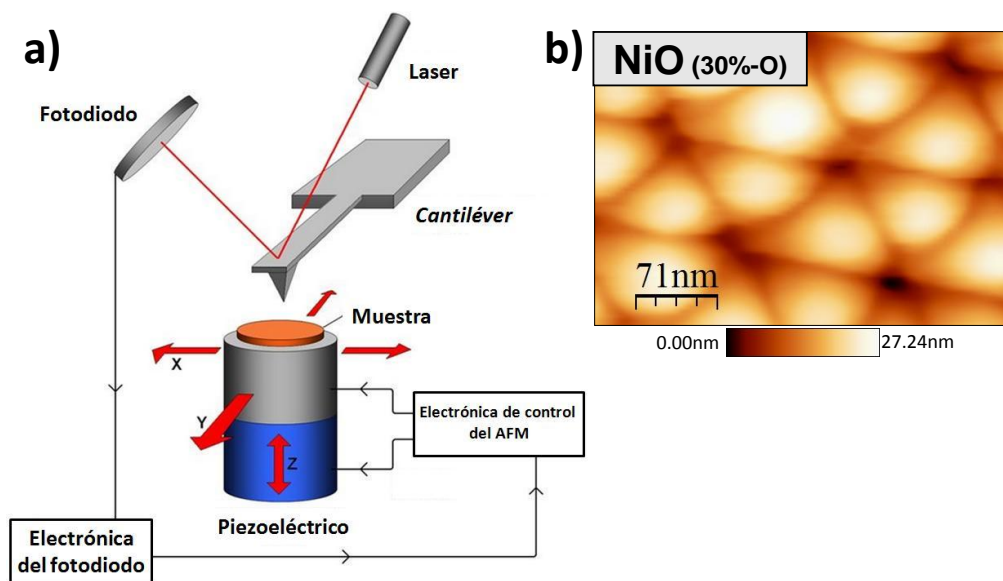


Figura 2.28. a) esquema de un microscopio de fuerzas atómicas. b) imagen topográfica AFM de una superficie; corresponde a una capa de óxido de níquel (espesor: 200 nm) que presenta una morfología hexagonal de nanoporos y nanocolumnas, crecida por sputtering sobre una membrana de alúmina nanoporosa.

El portamuestras está situado sobre un cilindro piezoeléctrico sectorizado, que posibilita y controla el movimiento de la muestra, tanto en las direcciones de barrido X-Y como en la dirección Z. El movimiento se produce al aplicar una diferencia de potencial al piezoeléctrico; la señal del piezo-Z está conectada al sistema de retroalimentación del AFM, mientras que los potenciales de los piezos X e Y definen las coordenadas del barrido en el plano. El sistema piezoeléctrico es un componente clave para aproximar la muestra a unos pocos nanómetros de la punta y mantener constante la distancia entre ambas con precisión subnanométrica. Otro componente imprescindible es el sistema antivibratorio, que aísla el microscopio de cualquier vibración externa que pudiera afectar a las medidas.

Respecto a los modos de operación del AFM, en el de contacto la punta está en contacto mecánico con la superficie de la muestra durante el barrido XY, y el *cantilever* sufre una deflexión por las fuerzas repulsivas características de este régimen. El modo de contacto, requerido para obtener mapas de fricción y de conductividad, permite usar velocidades de barrido más altas, e incluso alcanzar resolución atómica en medidas topográficas; si las muestras son muy rugosas (con cambios bruscos en el eje

vertical) también es más sencillo usar este modo que los dinámicos. Sin embargo, al existir contacto físico, se pueden dañar muestras blandas o delicadas, así como producir el arrastre de moléculas, *clusters* y nanopartículas de la superficie, modificando la morfología inicial. Además, si hay una capa líquida, las fuerzas laterales y de capilaridad pueden distorsionar la imagen y aumentar la fuerza normal de interacción punta-muestra, reduciendo la resolución espacial.

En los modos dinámicos la punta está a una cierta distancia de la superficie de la muestra, oscilando mecánicamente a una frecuencia muy cercana a su frecuencia de resonancia. Dependiendo de la amplitud de esa oscilación, la punta puede entrar en contacto con la muestra de forma intermitente, o mantenerse siempre fuera de contacto. La interacción punta-muestra induce variaciones en la amplitud, la fase y la frecuencia de oscilación del *cantilever*. La separación punta-muestra se usa como retroalimentación para mantener constante la amplitud de oscilación,¹⁸ o la frecuencia de resonancia,¹⁹ dando lugar al método de modulación en amplitud (*tapping*), o al de modulación en frecuencia; el de *tapping* es el más habitual en medidas AFM realizadas al aire. En los modos dinámicos, la fuerza ejercida es mucho menor que en el de contacto y no se produce daño en muestras blandas o delicadas, pero la resolución lateral es menor y el barrido debe realizarse más lentamente (para evitar contacto). Entre las ventajas caben citar también la posibilidad de medir en medios líquidos y en ultra- alto-vacío, la ausencia de fricción reduce el desgaste de la punta, y que hay más parámetros sensibles a la interacción punta-muestra (por ejemplo, este modo es típico para MFM y para evaluar procesos disipativos).

2.3.2.2 Detalle experimental.

Todas las medidas AFM de los distintos sistemas materiales estudiados en la tesis han sido realizadas en el ICMN, usando un equipo de “Nanotec Electrónica” que opera en aire, con software de medida y control WSxM.²⁰ Las medidas se han realizado a temperatura ambiente, presión atmosférica y con control de humedad, empleando tanto el modo de contacto como el de *tapping*, aunque éste último ha sido el más frecuente. Un ejemplo se presenta en la [Figura 2.28](#) b. El AFM opera con un láser de He:Ne ($\lambda=632$ nm), y cuenta además con un microscopio óptico para facilitar la aproximación inicial de la punta a una región concreta/deseada de la muestra, lo que es especialmente importante en el análisis de superficies con motivos litografiados. En general se han usado puntas de Si (recubiertas con Al) ultra-afiladas, con radios típicos de 2 nm y alta relación de aspecto (1:10). El microscopio AFM dispone de dos sistemas piezoeléctricos para el barrido X-Y: i) uno con mayor resolución y que ha sido el más habitual, optimizado para barridos de áreas no muy grandes (hasta $10 \times 10 \mu\text{m}^2$; límite vertical: 2 μm); ii) y otro para áreas mayores (hasta $70 \times 70 \mu\text{m}^2$; límite vertical: 12 μm).

2.3.3 Microscopia electrónica de barrido (SEM).

2.3.3.1 *Introducción.*

La microscopia electrónica de barrido (SEM-“Scanning Electron Microscopy”) permite caracterizar la morfología y la microestructura de los materiales.^{4,21} Se basa en hacer incidir un haz de electrones emitidos por un filamento que son acelerados debido al alto voltaje entre el cátodo y el ánodo. Las energías van desde unos cientos de eV hasta decenas de keV. Este haz, de un diámetro de unos pocos nanómetros (1-10nm), se focaliza sobre la superficie de la muestra realizando un barrido siguiendo líneas paralelas mediante un sistema de deflexión X-Y. El esquema característico de un microscopio SEM se muestra en la [Figura 2.29](#).

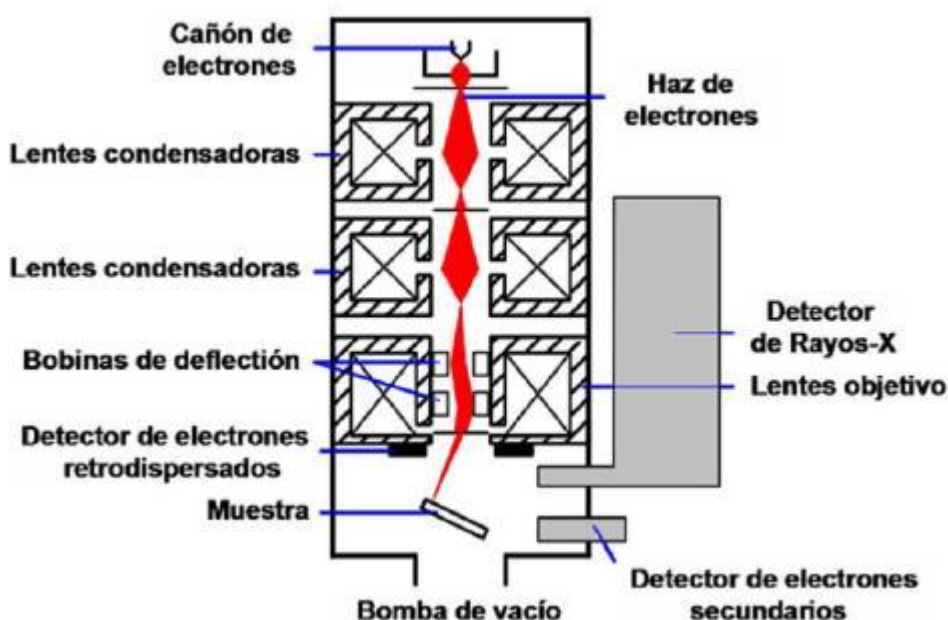


Figura 2.29. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

La interacción del haz de electrones con la muestra produce, entre otras, electrones secundarios y electrones retrodispersados. Los primeros son emitidos por los átomos, más cercanos a la superficie de la muestra, debidos a la colisión del haz incidente. Se trata de electrones de baja energía (decenas de eV) cuya relajación se produce bien sea por la emisión de radiación electromagnética de longitud de onda característica del átomo excitado o bien mediante la emisión de electrones secundarios, electrones Auger o generación de plasmones. Los retrodispersados son electrones del haz incidente que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. La intensidad de

ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie de la muestra, es decir, de su topografía.

Dependiendo de la naturaleza de la señal que analizamos para formar la imagen, tendremos diferentes técnicas de análisis. De esta forma si utilizamos los electrones secundarios cuyas energías están entre 0 y 50 eV, la técnica recibe el nombre de SEM. Estos electrones se recogen mediante una rejilla polarizada positivamente donde se produce su detección y cuantificación. De esta manera el contraste en la imagen es debido a la dependencia de la cantidad de electrones secundarios emitidos con la composición y topografía de la muestra. Si por el contrario analizamos los rayos X emitidos por la muestra al relajarse los átomos que han sido excitados por el haz de electrones, la técnica recibe el nombre de EDX-“Energy Dispersive X-ray”; dando lugar a un mapa de la composición de la muestra que no es estrictamente perteneciente a la superficie debido a que los rayos X, dependiendo de la energía del haz incidente, puede alcanzar profundidades de emisión de 0.5 y 2 μm . También es posible analizar los electrones emitidos por la muestra debido a procesos Auger (sección 2.2.3) y obtener imágenes que nos dan información de la composición química.

2.3.3.2 *Detalle experimental.*

Las imágenes de SEM que se muestran a lo largo de esta tesis se han realizado en el ICMM – Laboratorio de microscopia FE-SEM - FEI Nova NANOSEM 230. Este equipo cuenta con varios tipos de detectores (LVD, HELIX, BSED, STEM y VCD). Detectores como el Helix y vCD permiten obtener imágenes de alta resolución trabajando a bajo vacío y muy bajos kV sin necesidad de metalizar las muestras, permitiendo visualizar imágenes biológicas y materiales diversos.

2.3.4 Microscopia electrónica de transmisión de barrido (STEM).

2.3.4.1 *Introducción.*

El microscopio electrónico de barrido (STEM-“Scanning Transmission Electron Microscopy”) parte de un TEM (TEM-“Transmission Electron Microscopy”) convencional al que se le acopla un detector de electrones secundarios, de este modo una sonda de electrones muy focalizada permite barrer la muestra. Todo esto hace que la técnica STEM sea muy versátil ya que combina la alta resolución de un TEM con las posibilidades de un microscopio de barrido (SEM).

2.3.4.2 *Detalle experimental.*

Las medidas mostradas a lo largo de esta tesis se han realizado en colaboración con el LMA (Laboratorio de Microscopías Avanzadas) en el INA (Instituto de Nanociencia de Aragón) del departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza & Fundación ARAID.

El equipo utilizado es: STEM-EELS Spectrum Imaging. FEI Titan Low Base. El equipo cuenta con un canon de alto brillo (60-300 kV), monocromador (Wien Filter, $\Delta E < 0.2$ eV), resolución STEM < 1 Å (BF, ADF, HAADF), detector EDX, filtro de energía Tridium 866 ERS.

2.3.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

2.3.5.1 *Introducción.*

La espectroscopia de fotoelectrones (XPS-“X-ray Photoelectron Spectroscopy”) permite determinar la naturaleza química y la estructura electrónica de los elementos (tipos de enlace, estado químico) presentes en un material. Presenta una elevada sensibilidad superficial, siendo ampliamente utilizada para el estudio de los cambios en la energía de enlace de los elementos químicos situados dentro de la primera decena de nm de la superficie del material.^{22,23}

La técnica XPS mide la emisión de electrones generados por la absorción de fotones incidentes. Al irradiar un sólido con fotones de suficiente energía se produce la emisión de electrones (fotoelectrones), [Figura 2.30](#). Los electrones generados en el interior del sólido en el proceso de transporte hacia la superficie interactúan electrostáticamente, sufriendo colisiones inelásticas con los átomos, de forma que solo una fracción de ellos salen al exterior con o sin pérdida de energía. Definimos el recorrido libre medio inelástico, λ_i , como la distancia media recorrida por los electrones emitidos antes de sufrir una colisión inelástica. Dependiendo este parámetro de la energía inicial del electrón y de la naturaleza del sólido. La mayoría de los electrones emitidos con energías características de los átomos provienen de un espesor de $\sim \lambda_i$.

La energía cinética (E_k) del fotoelectrón depende directamente de la energía del foton incidente ($h\nu$). A partir de la medida de E_k se puede obtener la energía de enlace (E_B) del fotoelectrón de un nivel de energía determinado, característica de cada elemento, mediante la siguiente ecuación:

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (2.v)$$

Donde $h\nu$ es la energía del fotón y ϕ es la función de trabajo del material (energía mínima necesaria para arrancar un electrón de un material). La energía de enlace del fotoelectrón, E_B , corresponde a la energía de los niveles electrónicos, por tanto $E_B(1s) > E_B(2s) > E_B(2p) > E_B(3s)$, la cual aumenta para los electrones internos con el

número atómico Z . El modelo más simple para definir E_B (modelo Koopmans) supone que los orbitales no se alteran durante el proceso de fotoemisión, se desprecia la contribución originada por el apantallamiento de los otros electrones del sólido. La energía de enlace medida mediante XPS sería simplemente la energía del orbital electrónico ($E_{B,K}$). Experimentalmente por lo general las energías de enlace en XPS son inferiores a las predichas por dicho teorema, puesto que, por ejemplo, los efectos de relajación y la configuración del estado final afectan al valor de E_B .

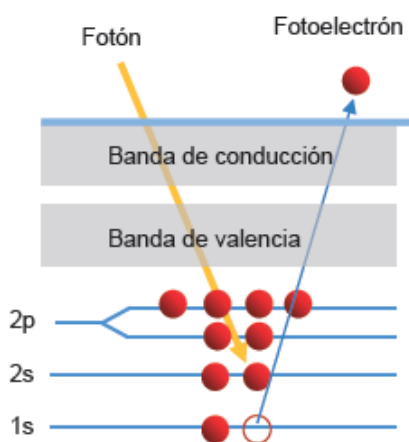


Figura 2.30. Esquema del proceso de emisión de un fotoelectrón.²³

En los espectros de XPS se representa la cantidad de electrones emitidos en función de su energía cinética. En estos espectros aparecen los denominados picos de fotoemisión, correspondientes a los electrones emitidos desde los niveles internos del átomo. Con estos picos del espectro se determina el estado de oxidación y la concentración de los átomos superficiales del material irradiado. En el espectro también aparecen otras señales debidas a procesos de pérdidas. Todas las señales aparecen superpuestas a un fondo que se debe sustraer para poder cuantificar el área de los picos y su posición. Además, también se puede obtener el perfil de concentración mediante el uso de esta técnica con resolución angular o bien decapando la muestra progresivamente por bombardeo iónico. De esta manera ésta técnica permite estudiar la composición en profundidad de modo destructivo o no destructivo. En el método destructivo, se utiliza el decapado superficial por bombardeo iónico con un gas inerte (Ar, generalmente). El bombardeo iónico y el registro del espectro de XPS se pueden aplicar consecutivamente o simultáneamente. Sin embargo, este método puede ocasionar cambios tanto del estado de oxidación como ruptura de enlaces de los elementos.²⁴ En la aproximación no-destructiva, la composición en profundidad se obtiene variando el ángulo de detección de los electrones emitidos entre la muestra y el

analizador, donde la profundidad de análisis está limitada en primera aproximación a 3λ y la resolución lateral está afectada por el ángulo de análisis.

El proceso de fotoemisión se puede tratar como un proceso de tres pasos: 1) absorción, ionización y emisión de un fotoelectrón, 2) transporte del fotoelectrón hacia la superficie y 3) escape del fotoelectrón. El espectro de XPS lleva información de estos tres pasos. En los espectros aparecen los picos elásticos que son los más intensos y agudos, junto con otros picos secundarios, todos superpuestos a un fondo continuo. Los picos elásticos reflejan principalmente el estado inicial del átomo, aunque los efectos del estado inicial también pueden afectar a la forma y posición de algunos de ellos. En el espectro también hay señales secundarias que reflejan efectos del estado final y también efectos de origen instrumental. El fondo continuo del espectro es debido a los fotoelectrones que han perdido su energía en colisiones inelásticas durante el transporte hacia la superficie en el interior del sólido.²³

El esquema de un equipo XPS estándar se representa en la [Figura 2.31](#). Las medidas de espectros de XPS se realizan en UHV para reducir el *scattering* de electrones con moléculas de gas (evitando pérdidas de energía cinética por colisiones) y controlar la limpieza de la superficie. Para proporcionar un haz de fotones con las características requeridas, el dispositivo está equipado con una fuente de rayos X focalizada en la superficie de la muestras. Las fuentes de rayos X más usadas son tubos de rayos X con ánodos de Al (Al $K\alpha$, 1486.6 eV) y Mg (Mg $K\alpha$, 1253.6 eV). El analizador es hemiesférico generalmente y la trayectoria de los electrones es de 180° .

Un problema a tener en cuenta en algunos tipos de muestras/materiales (por ejemplo orgánicas) en el análisis mediante XPS está relacionado con la modificación de la muestra debido a la radiación de rayos X. Esta degradación es consecuencia de la emisión de electrones secundarios durante la exposición a rayos X,²⁵ y es particularmente importante en muestras orgánicas. En nuestro caso las muestras están compuestas/formadas por metales sobre un sustrato de MgO y no se ha observado efectos de degradación.

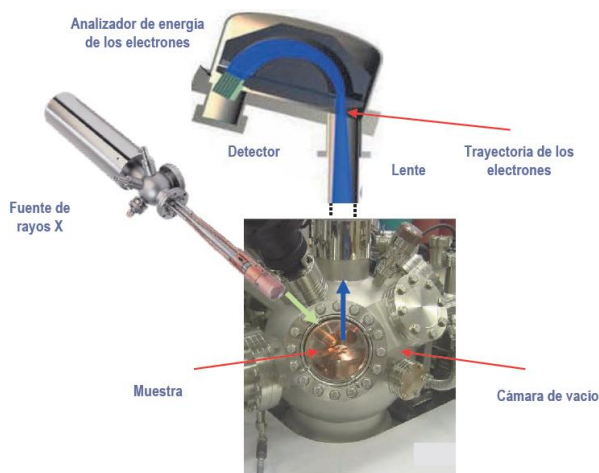


Figura 2.31. Detalles de un equipo de XPS.²³

2.3.5.2 Detalle experimental.

Los diferentes espectros de XPS mostrados en el capítulo 6 se miden en el ICM. El equipo cuenta con: cámaras de ultra alto vacío (para la preparación e introducción de muestras), sistema de bombeo, manipulador motorizado con sistema de calentamiento (tratamiento in situ de muestras), fuentes de excitación de rayos X monocromática $AlK\alpha$ y dual $Mg/Al K\alpha$, cañón de electrones de emisión de campo para AES y microscopias SEM-SAM, fuente de iones Ar^+ (limpieza y erosión de muestras), analizador de electrones hemisférico con detector 2D.

El objetivo de las medidas de XPS mostradas en esta tesis se basa en realizar un perfil de composición en profundidad. Cada espectro se realiza a un nivel de profundidad diferente que se consigue mediante una fuente de iones Ar^+ a partir de cañón de iones, manteniendo una presión constante de gas Ar , erosionando el material. Mientras la fuente de iones esta activa la muestra permanece rotando para que la erosión sea uniforme. Pasado un tiempo que determina la cantidad de material retirado, se realiza el espectro. Este procedimiento se realiza sucesivas veces dando lugar, tras reunir todos los espectros, al perfil de composición en profundidad de cada elemento analizado.

2.3.6 Magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

2.3.6.1 Introducción.

La magnetometría de muestra vibrante (VSM-“Vibrating Sample Magnetometer”) es una de las técnicas de inducción más utilizadas para medir el momento magnético de los materiales midiendo el voltaje inducido por la muestra con un sistema de bobinas cuando la ésta vibra dentro de un campo magnético. Desde que la técnica fue impulsada por Simon Foner²⁶ se convirtió de manera universal en una técnica de caracterización aplicada a magnetismo y superconductividad.

La técnica consiste en hacer vibrar la muestra con una frecuencia y amplitud constante en el interior de un campo magnético paralelo a la dirección de vibración producido por unas bobinas superconductoras. El movimiento de vibración produce un cambio en el flujo en la zona de detección, donde dos bobinas miden la fuerza electromotriz inducida por este cambio en el flujo que sigue la ley de Faraday, siendo proporcional al momento magnético de la muestra solo en aproximación dipolar.

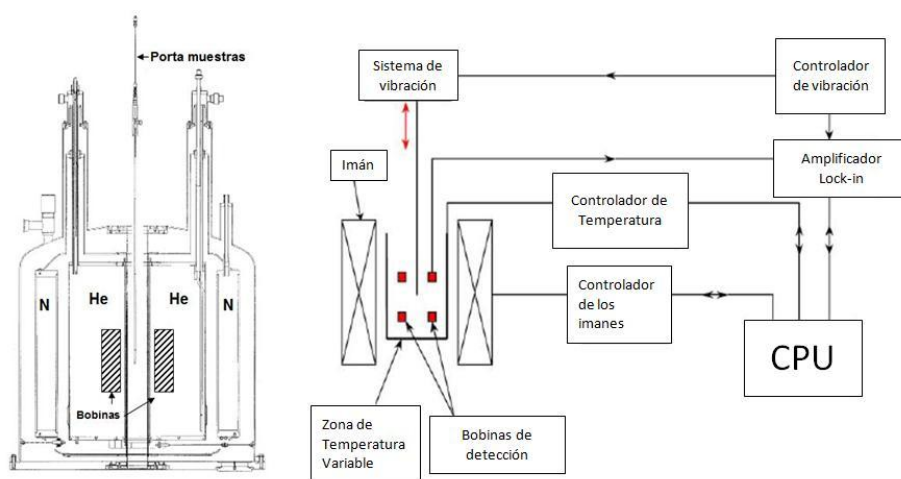


Figura 2.32. Esquema del VSM: diferentes cámaras del criostato y el esquema de configuración.²⁷

2.3.6.2 Detalle experimental.

En esta memoria se ha utilizado en los capítulos 4, 5 y 6 un magnetómetro de muestra vibrante Oxford Instruments MLVSM9 MagLab cuyo esquema podemos ver en la Figura 2.17. Este modelo hace vibrar la muestra con una frecuencia constante de 55 Hz y una amplitud con un rango de valores que van desde 0.1mm a 1.5mm. El campo máximo que puede ser aplicado en la dirección paralela a la de vibración de la muestra es de 9 T, creado por las bobinas superconductoras. Este VSM consta de un

criostato de He líquido (LHe) envuelto por una camisa con N_2 . El depósito de LHe está conectado al espacio donde se encuentra la muestra mediante una válvula de aguja que controla el flujo de gas de He que entra en la zona de la muestra. La temperatura de la muestra puede variarse entre 300K y 5K controlando el flujo de He y la potencia en la resistencia de un horno que se encuentra cercano a la muestra.

En este magnetómetro medimos el momento magnético total de la muestra en función de cualquier combinación de diversos parámetros como son el campo magnético, la temperatura y el tiempo, con una sensibilidad de aproximadamente $1 \cdot 10^{-6}$ emu y un nivel de ruido de $4 \cdot 10^{-7}$ emu.

2.3.7 Magnetómetro de interferencia cuántica superconductora (SQUID).

2.3.7.1 *Introducción.*

El magnetómetro de interferencia cuántica superconductora (SQUID-“Superconducting Quantum Interference Device”) es uno de los equipos con más sensibilidad en magnetometría. Este dispositivo utiliza la combinación de anillos superconductores con uniones Josephson para medir variaciones de campos magnéticos con resolución por encima del orden de 10-11 G (10-15 T). Existen dos tipos de SQUID, DC y RF. Los SQUIDs RF sólo tienen una unión de Josephson, mientras que los SQUIDs DC tienen dos o más uniones.

2.3.7.2 *Detalle experimental.*

Las medidas mostradas a lo largo de esta tesis se han realizado en colaboración con el LTM (laboratorio de bajas temperaturas y magnetometría) en el ICMAB (Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona) perteneciente al CSIC (Consejo Superior de Investigaciones Científicas).

El equipo utilizado es: Quantum Desing MPMS-XL. El equipo lo forma un solenoide longitudinal capaz de generar campos magnéticos hasta 70 kOe. El rango de temperatura de medida es de 2K – 400 K. cuenta con dos modos de medida: DC (movimiento continuo a través de las bobinas) y RSO (movimiento oscilatorio a través de las bobinas). Se pueden realizar medidas de susceptibilidad AC aplicando un campo oscilante de baja frecuencia. De esta manera se obtiene la respuesta en fase m' y fuera de fase m'' . El rango de la amplitud del campo es de 0.1 Oe a 6 Oe y frecuencias desde 0.01 Hz a 1500 Hz.

Referencias:

- 1 Cho A.Y. and Arthur J.R., (Progress in Solid State, 1975).
- 2 J. R. Arthur, *Surface Science* **500** (1-3), 189 (2002).
- 3 K.Ploog, *Molecular Beam Epitaxy of III-V Compounds. Crystals Growth, Properties and Applications*. (1980).
- 4 J.M.Albella, *Láminas delgadas y recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones*. (2003).
- 5 R.F.C.Farrow, *Molecular beam epitaxy: applications to key materials*. (Noyes Publications, USA, 1995).
- 6 H E, Parker, *The Technology and Physics of Molecular Beam Epitaxy*. (Plenum Press, 1985).
- 7 Pedro Pablo Martin, Universidad Autonoma de Madrid, 2004.
- 8 JE MAHAN, KM GEIB, GY ROBINSON, and RG LONG, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films* **8** (5), 3692 (1990).
- 9 W.Braun, *Applied RHEED: Reflection High-Energy Electron Diffraction During Crystal Growth*. (1999).
- 10 L.J.Clarke, *Surface Crystallography. An introduction to Low Energy Electron Diffraction*. (1985).
- 11 B.E. Warren, *X-ray Diffraction*. (Dover Publications Inc. New York, 1990).
- 12 E Chason and TM Mayer, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **22** (1), 1 (1997).
- 13 B.D. Cullity. (Addison-Wesley Publishing, 1967).
- 14 M. Vélez, *Técnicas de análisis y caracterización de materiales*. (2011).
- 15 E MEYER, *Progress in Surface Science* **41** (1), 3 (1992).
- 16 N.W. Ashcroft and N.D. Mermin, *Solid State Physics*. (Saunders College, 1976).
- 17 CF QUATE, *Surface Science* **299** (1-3), 980 (1994).
- 18 TR ALBRECHT, P GRUTTER, D HORNE, and D RUGAR, *J. Appl. Phys.* **69** (2), 668 (1991).
- 19 CJ Gomez and R Garcia, *Ultramicroscopy* **110** (6), 626 (2010).
- 20 I. Horcas, R. Fernandez, J. M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, and A. M. Baro, *Review of Scientific Instruments* **78** (1) (2007).
- 21 L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy. Physics of Image Formation and Microanalysis*. (Springer Series in Optical Sciences, 1985).
- 22 C.D. Wagner and G.E. Muilenberg, *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. (1979).
- 23 José M. Albella, *Capas delgadas y modificación superficial de materiales*. (Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2018), p.792.
- 24 D. Briggs and M.P. Seah, *Practical surface analysis-Auger and X-ray photoelectron spectroscopy*. (1990).

²⁵ S AKHTER, K ALLAN, D BUCHANAN, JA COOK, A CAMPION, and JM WHITE,
Applied Surface Science **35** (2), 241 (1988).

²⁶ S FONER, Review of Scientific Instruments **30** (7), 548 (1959).

²⁷ Elvira. Paz, Universidad Autonoma de Madrid, 2010.

Capítulo 3: Crecimiento y caracterización estructural, morfológica y química.

Capítulo 3: Crecimiento y caracterización estructural, morfológica y química.

En este capítulo se describe en primer lugar el esquema de las muestras multicapa de Co/Ag que serán estudiadas a lo largo de toda la tesis. Posteriormente se desarrollan los diferentes temas relacionados con el crecimiento, realizado mediante MBE, como son la preparación del sustrato o las condiciones de crecimiento. Para finalizar se presentan, analizan y establecen las conclusiones de la caracterización estructural, morfológica y química realizadas durante y después del crecimiento. Las diferentes medidas se describen en dos bloques: “*in situ*” y “*ex situ*” del equipo.

3.1 Esquema.

A partir de lo expuesto en la introducción, capítulo 1, se pone de manifiesto la necesidad de profundizar en el estudio del sistema de multicapas Co/Ag debido a la controversia existente^{1,2,3,4,5,6,7,8}, destacando la importancia del Co fcc (001).

Con estas premisas, debido a los trabajos previos en multicapas Co/Ag sobre Si (111) estudiados en el propio grupo de investigación⁹ y a la importancia de integración de dispositivos en la industria de los semiconductores (Si) que se propone Si (001) como sustrato candidato para desarrollar las multicapas con el objetivo de conseguir Co (001) fcc.

El primer objetivo es crecer Ag (001) para posteriormente depositar Co. En el panel a) de la [Figura 3.1](#) se muestra una imagen AFM de una superficie de Ag de 18 nm de espesor crecida a temperatura ambiente (RT) sobre Si (001) 2x1 limpio. La imagen de AFM muestra claramente que la Ag no forma una superficie completa y presenta huecos. Previamente el sustrato de Si fuera del equipo de crecimiento es sometido a vapor de HF eliminando el óxido nativo y pasivando la superficie con H. Posteriormente es introducido en el equipo de MBE donde se realiza un desgasificado a 250°C y un recocido a 950°C. A continuación se realiza el crecimiento de 270-300 nm de Si con el sustrato a 940°C. Sobre este sustrato Si(001) 2x1 limpio se realiza el crecimiento de los 18 nm de Ag a RT y un ritmo de crecimiento de 0.09 Å/s girando el sustrato a 6 rpm.

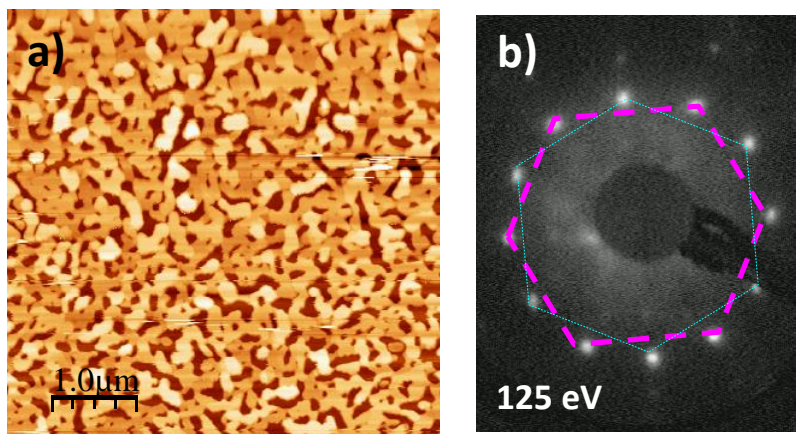


Figura 3.1. a) Imagen de AFM y b) patrón LEED de 18nm de Ag crecidos sobre Si (001) 2x1 limpio.

A partir del patrón de LEED de la [Figura 3.1 b\)](#) se confirma que la Ag crecida sobre el Si (001) la forman dos redes hexagonales (111). También las medidas de XRD realizadas confirman esto.

Por otro lado, variando la T del sustrato, se realizan pruebas de crecimiento de Ag sobre Si (001). Por ejemplo en la [Figura 3.2 a\)](#) se muestra una imagen de SEM donde el espesor total de Ag es de 180 nm. En la imagen se aprecia zonas de Ag percolada y zonas donde la Ag forma islas, algunas de ellas presentan una forma cuadrada mientras que otras no solo tienen facetas a 90° sino también a 30° indicando que las islas tienen Ag con estructura (001) y (111). El sustrato utilizado de Si (001) en este caso ha sido pasivado con HF y posteriormente es introducido en el equipo realizando una desgasificación a 150°C sin recocido posterior a alta temperatura. El depósito de Ag (con un ritmo de crecimiento de 0.6 Å/s, giro del sustrato a 6 rpm), se realiza en tres etapas de 200 Å cada una. Después de la segunda etapa se incrementa la T del sustrato desde 30 °C hasta 700 °C dividido en diferentes pasos con el objetivo de obtener Ag (001). Se realizan medidas de RHEED en cada uno de los pasos controlando la evolución. Las medidas de XRD realizadas confirman la presencia de Ag (111) y Ag (001).

Otro ejemplo se muestra en el patrón LEED de la [Figura 3.2 b\)](#) que pertenece a una muestra con 20.5 nm de Ag sobre Si (001). Se aprecia en la imagen de LEED las dos redes hexagonales de Ag (111) y de manera más débil dos redes cuadradas Ag (001) cuyas intensidades difractadas están marcadas con círculos de diferente color en función de la red cuadrada a la que pertenecen. El sustrato de Si ha sido pasivado con HF, desgasificado y posteriormente recocido a 940 °C. Inicialmente solo se crecen 5.4 Å de Ag en una primera etapa (ritmo de 0.09 Å/s, giro del sustrato a 6 rpm), se somete

este espesor de Ag a T calentando desde 30 °C hasta 550 °C realizado en pasos a partir de 200 °C con un incremento de 100 °C tratando de formar una superficie $3 \times 2 + 2 \times 3$ de Ag. En cada paso se realizan medidas de RHEED para controlar la evolución. En la segunda y última etapa se crecen 200 Å (ritmo 0.6 Å/s, giro de 6 rpm) a 500 °C. Las medidas realizadas mediante XRD confirman la presencia de Ag (111) y (001).

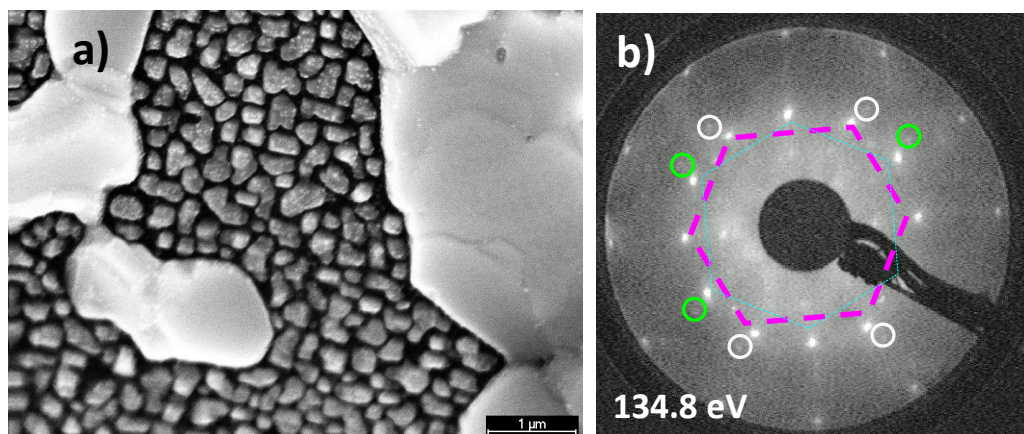


Figura 3.2. a) Imagen de SEM de 180nm Ag sobre Si (001) b) patrón LEED de 20.4 nm de Ag sobre Si (001) 2x1 limpio.

En todas las pruebas realizadas utilizando como sustrato Si (001) no se logra obtener una superficie o islas que estén formadas por Ag (001) sin la presencia de Ag (111). Se decide cambiar el sustrato por óxido de magnesio (MgO) ya que cuenta con un parámetro de red cercano a la Ag fcc (3% entre ambos parámetros de red) y es un sustrato utilizado en crecimientos de sistemas magnéticos/metálico.

La estructura cristalina del MgO se muestra en la [Figura 3.3 a\)](#) con un parámetro de red $a = 4.213 \text{ Å}$ muy similar al de Ag fcc ($a = 4.079 \text{ Å}$), siendo la diferencia entre los parámetros de red de un 3% lo que facilita el crecimiento de Ag fcc (001) sobre este sustrato. En el caso del Co fcc que tiene un parámetro de red $a = 3.54 \text{ Å}$ y una diferencia entre parámetros de red de 13% con respecto a Ag, se dificultaría el crecimiento continuo sobre Ag para espesores pequeños. En la [Figura 3.3 b\)](#) se representa por un lado la red recíproca del MgO y el espectro XRD del MgO donde se muestra la relación de intensidades de las reflexiones correspondientes a las diferentes direcciones cristalinas, siendo la difracción más intensa para [200] y otras direcciones con valores de intensidad muy bajos denominadas cuasi-extinciones, como es el caso de la [111] o [222].

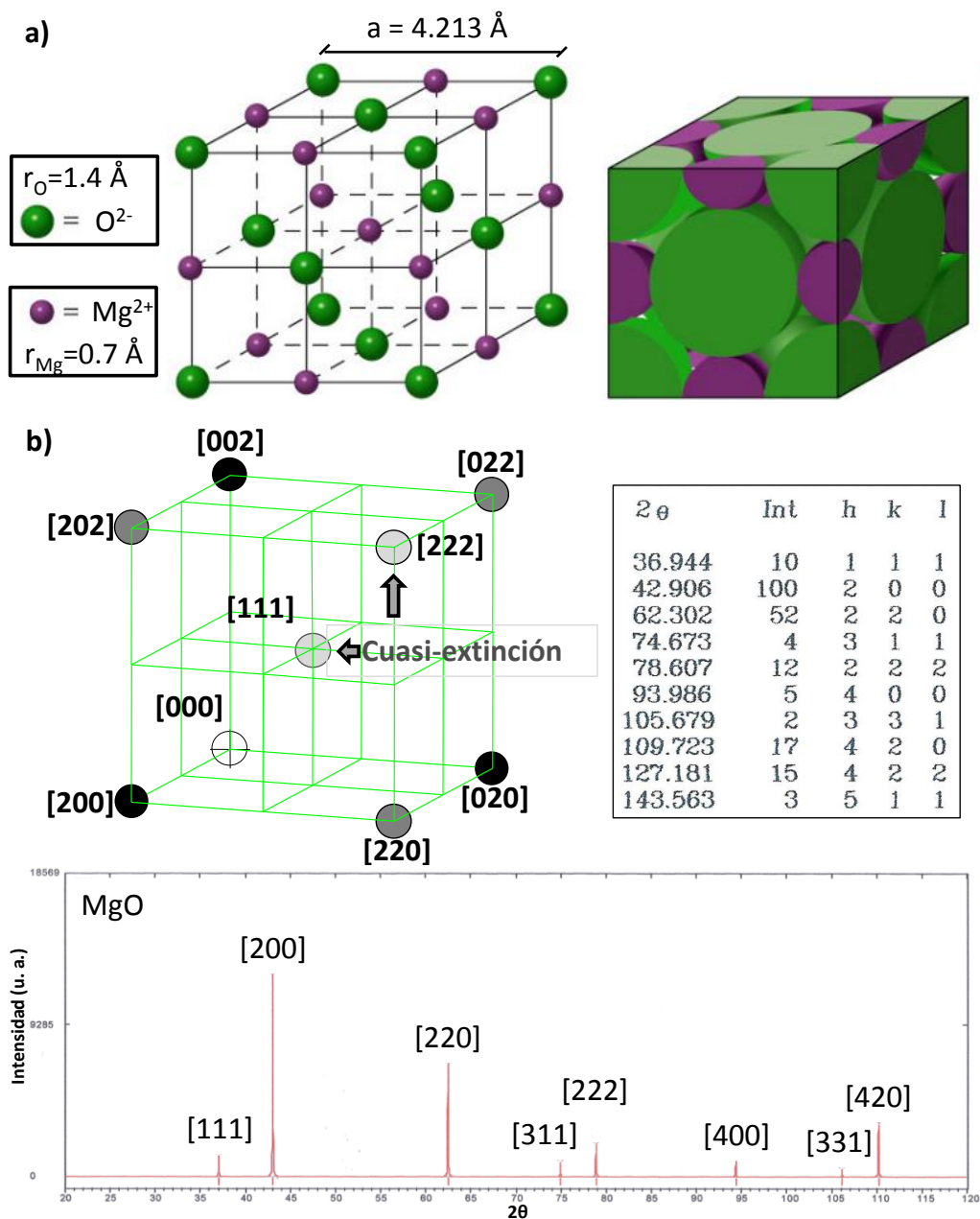


Figura 3.3. a) Esquema de la estructura cristalina y parámetros del MgO. b) Red recíproca y patrón de XRD del MgO

De manera esquemática se representa en la [Figura 3.4](#) la estructura común a todas las muestras de multicapa que se estudian en esta tesis. Partiendo siempre de un sustrato monocristalino MgO (001), se deposita sobre éste una capa de Ag de espesor nominal

equivalente a “ m ” espaciados atómicos en la dirección (001), esto es m monocapas (ML). A continuación, sobre esta, se deposita una capa de Co de espesor nominal equivalente a “ n ” ML. Esta bicapa “ $\text{Ag}_m / \text{Co}_n$ ” se repite tantas veces (“ N ”) como sea necesario para que todas las muestras tengan siempre la misma cantidad nominal de Co que es de 32 ML. Esta secuencia común nos permitirá comparar entre diferentes muestras todas aquellas propiedades relacionadas con el Co. Para finalizar el crecimiento se termina con una capa protectora de Ag de 3 nm de espesor nominal. De esta manera todas las muestras tienen una estructura del tipo: $\text{MgO (001)} / [\text{Ag}_m / \text{Co}_n] \times N / \text{Ag} (\approx 3 \text{ nm})$ que expresaremos de manera resumida como: $[\text{Ag}_m / \text{Co}_n] \times N$.

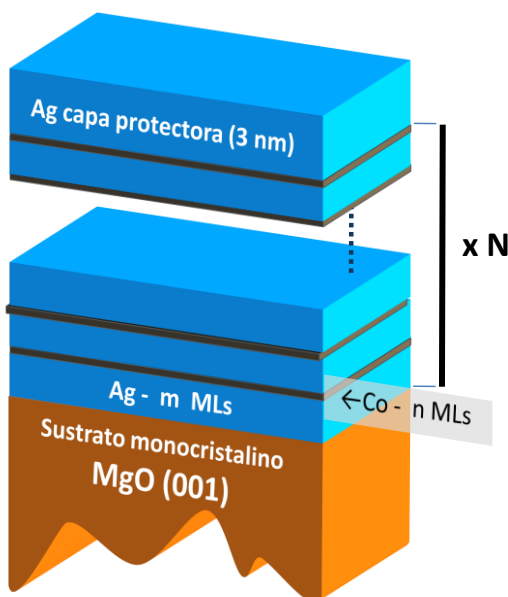


Figura 3.4. Esquema genérico de las muestras multicapa Co/Ag.

En este tipo de sistemas multicapa, los espesores individuales de cada capa juegan un papel relevante, por ejemplo, en propiedades como la oscilación del acoplo ferro/antiferro oscila con el espesor.⁴ En esta tesis se han estudiado una serie de muestras con los siguientes valores en ML de:

- Ag, $m = 4 \text{ ML}$, 8 ML o 16 ML y
- Co, $n = 1 \text{ ML}$ o 4 ML

, dando un total de 6 series muestras combinando cada valor de Co con cada valor del espaciador de Ag. El valor N dependerá del número de ML de Co en cada capa para mantener siempre el valor de $\Sigma n = 32$ ($n \bullet N = 32$) común a todas las muestras. Para $n = 1$

el valor de N es 32 y para n = 4 el valor de N es 8. De esta manera las muestras de esta serie son:

$[Ag_4/Co_1] \times 32$, $[Ag_8/Co_1] \times 32$, $[Ag_{16}/Co_1] \times 32$, $[Ag_4/Co_4] \times 8$, $[Ag_8/Co_4] \times 8$ y $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$.

Con el objetivo de ampliar el rango de estudio se plantean dos muestras más cuya configuración es: m = 8 ML, n = 0.5 ML con N = 64 y m = 2 ML, n = 1 ML con N = 32 es decir: $[Ag_8/Co_{0.5}] \times 64$ y $[Ag_2/Co_1] \times 32$. Además durante el proceso de optimización de los parámetros de crecimiento se obtiene otra serie de muestras cuyo espesor nominal de Co es ligeramente inferior a las 32 ML. En este caso:

- Ag, m= 2.55 ML, 5.1 ML, 10.3 ML
- Co, n=1.7 ML, 6.5 ML

dando un total de otras 6 muestras. Para n=1.7 el valor de N es 16 y para n = 6.5 el valor de N es 4. Las muestras que también serán analizadas a lo largo de la tesis son:

$[Ag_{2.55}/Co_{1.7}] \times 16$, $[Ag_{5.1}/Co_{1.7}] \times 16$, $[Ag_{10.3}/Co_{1.7}] \times 16$, $[Ag_{2.55}/Co_{6.5}] \times 4$, $[Ag_{5.1}/Co_{6.5}] \times 4$ y $[Ag_{10.3}/Co_{6.5}] \times 4$.

El espesor total de todas las muestras presentadas varía desde 9 nm a 115 nm.

3.2 Preparación del sustrato.

Antes de realizar el crecimiento de las diferentes muestras se caracteriza el sustrato de MgO (001) comercial y se prepara para el crecimiento. Esta caracterización/preparación se realiza a cada uno de los sustratos que luego formaran las diferentes muestras.

El sustrato de MgO (001) de dimensiones 10x10x0.5 mm se monta en un portamuestras de Mo con las pestañas para sujetar la muestra de Ta y es introducido en el equipo de MBE (capítulo 2.1). En la [Figura 3.5 a](#)) se muestra uno de estos portamuestras que es utilizado para toda la serie de muestras presentadas anteriormente menos para la serie de 1 ML de Co cuyo portamuestras está representado en el panel b) de la [Figura 3.5](#) cuya capacidad es para dos sustratos, uno de ellos MgO (001) y el otro MgO (111). El estudio de la serie de muestras sobre este último no ha sido realizado.

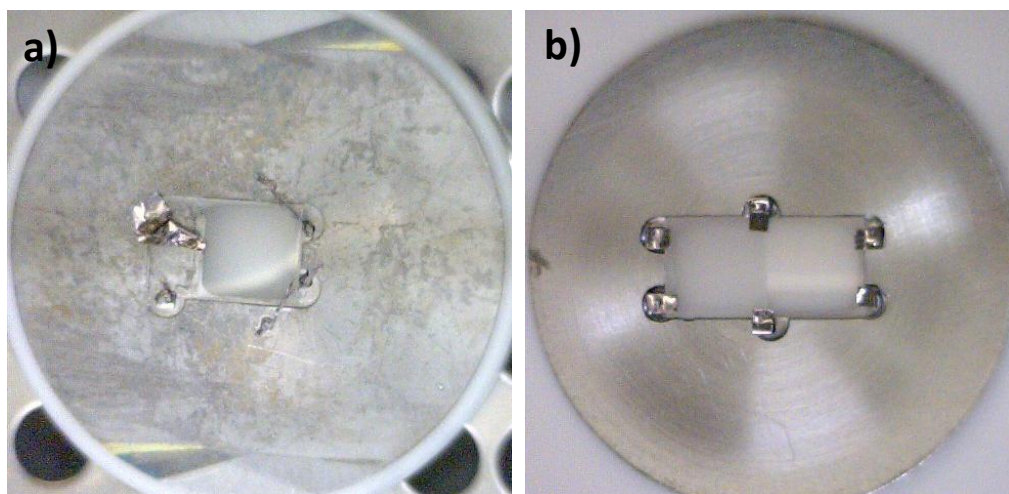


Figura 3.5. Portamuestras del MBE para sustratos a) 10x10x0.5 mm o b) doble sustrato.

Una vez introducido en el equipo y posicionado en la cámara intermedia (IMC), el sustrato es bombardeado con Ar^+ (1 keV) con el objetivo de eliminar la contaminación superficial. Posteriormente se calienta a 850 °C durante aproximadamente 90 min. Durante el proceso de bombardeo se realizan medidas de AES hasta comprobar que no hay señal de contaminantes y en especial C. En la [Figura 3.6 a\)](#) se muestran un espectro AES del sustrato después de realizar el bombardeo/calentamiento confirmando la eliminación de C que está presente en el espectro AES en el panel b) de la misma figura. El análisis se complementa con medidas de LEED, [Figura 3.7](#), para dos energías, 83 eV en el panel a) y 140 eV en el panel b), realizadas tras el bombardeo/calentamiento confirmando una que se trata de MgO (001) 1x1 (estructura cubica tipo NaCl).

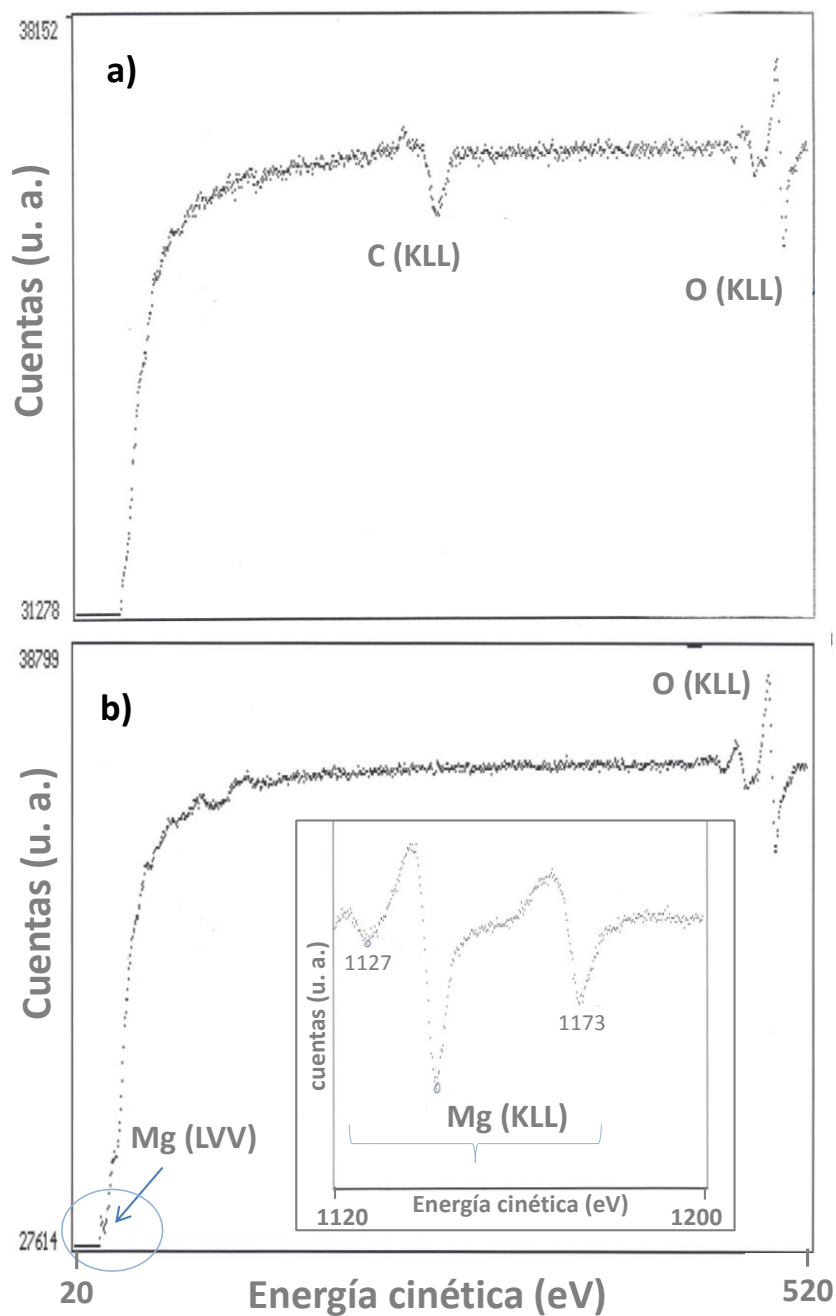


Figura 3.6. a) Espectro AES de MgO (001) antes del bombardeo/calentamiento y b) espectro AES de MgO (001) después del tratamiento con añadido a más alta energía.

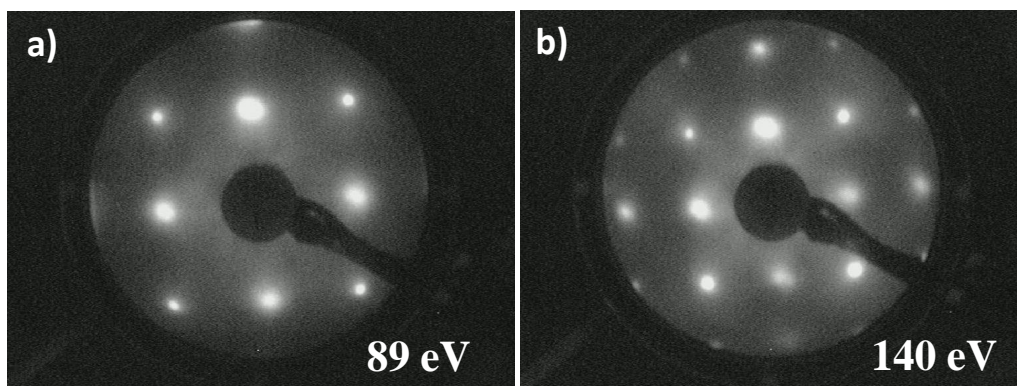


Figura 3.7. Patrón LEED de MgO (001) después del bombardeo/calentamiento realizado con una energía de: a) 89 eV y b) 140 eV.

Una vez tratado el sustrato éste pasa a la cámara de crecimiento (GC) y se observa el RHEED antes de iniciar el crecimiento de la multicapa. En la [Figura 3.8](#) panel [a\)](#) y [b\)](#) se muestran los patrones RHEED del sustrato confirmando que se corresponde con una simetría de MgO (001) cumpliendo la relación $\sqrt{2}$ entre la distancia entre las barras del patrón en el azimut $\langle 100 \rangle$ (marcada por líneas rojas en la [Figura 3.8.](#)) y el azimut $\langle 110 \rangle$. Solo obtenemos patrón de RHEED equivalentes cada 90° para cada azimut y reafirmando la simetría cuadrada.

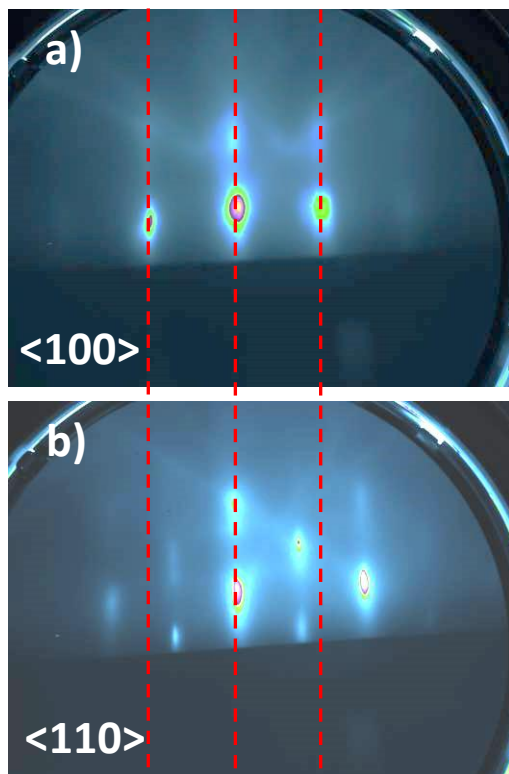


Figura 3.8. Patrón de RHEED de MgO (001) después del bombardeo/calentamiento en azimuts $\langle 100 \rangle$ a) y $\langle 110 \rangle$ b).

En ambos patrones se observan barras con puntos elongados. Por un lado tenemos un patrón de RHEED en modo reflexión que da lugar a las barras, como se vio en el capítulo 2.2.1, indicando que la superficie es plana monocristalina y por otro lado tenemos un patrón en modo transmisión dando lugar a puntos elongados indicando que la superficie presenta estructuras 3D. Los patrones observados en ambos azimuts son la suma de ambos modos. Esto indica que la superficie del sustrato de MgO después del tratamiento no es completamente plana.

En la [Figura 3.9](#) se representa de manera esquemática lo obtenido para el azimut $\langle 100 \rangle$. En el panel a) están representadas las barras del modo reflexión, indicando el punto de la red bidimensional: 00, 02, 04, etc, y por otro lado del modo transmisión están representados los nodos de la red recíproca marcados en rojo: [0-24], [004], etc cuya visualización está esquematizada en la [Figura 3.8.b\)](#) donde está marcado mediante una flecha roja la dirección del haz de RHEED, azimut $\langle 100 \rangle$, y la red recíproca del MgO señalando el plano en el cual se produce la transmisión del haz que da lugar al patrón observado. Este plano está marcado en la figura por los nodos de la red recíproca en rojo.

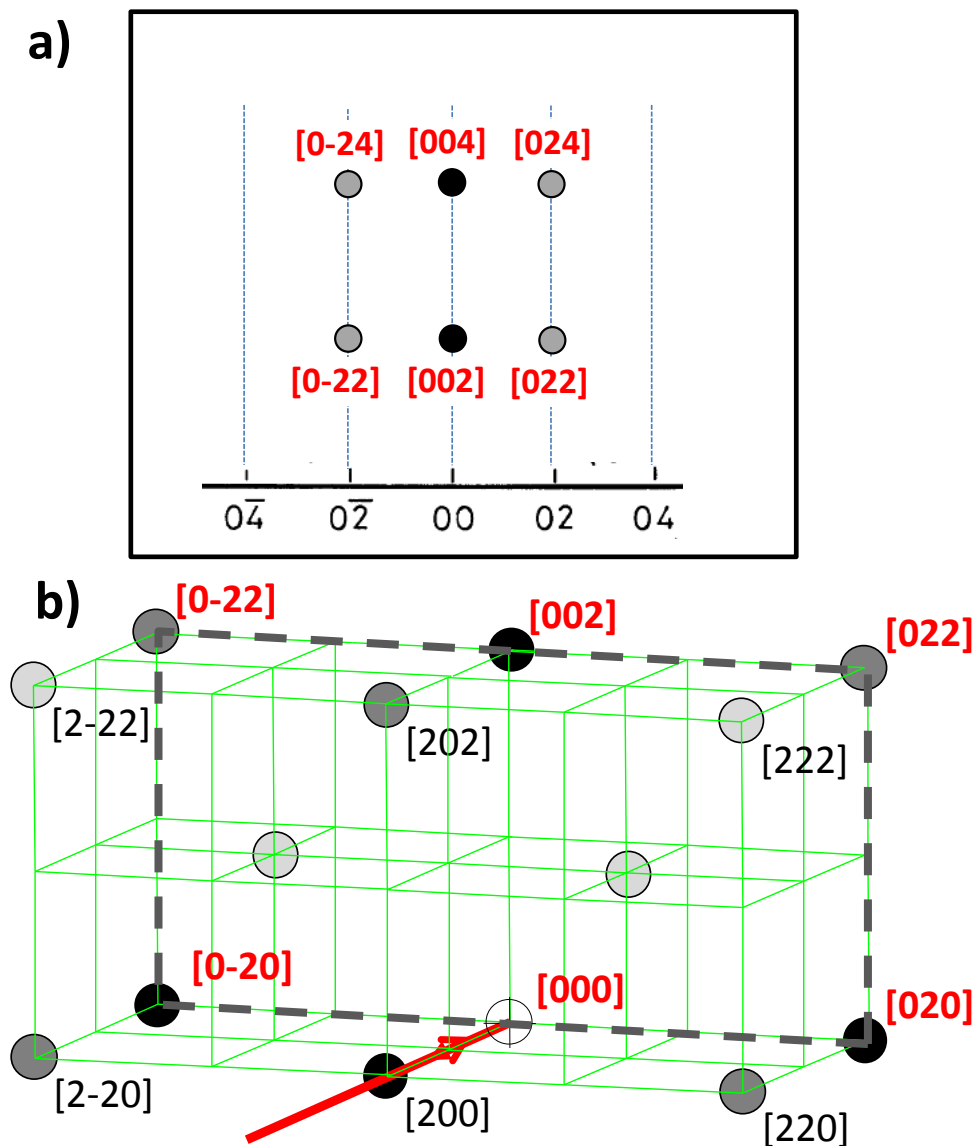


Figura 3.9. a) Esquema del patrón RHEED del MgO de la [Figura 3.8.a](#)) y b) red recíproca del MgO indicando el plano que da lugar al patrón RHEED en modo transmisión..

De igual manera en la [Figura 3.10](#) está representado el esquema para el azimut $\langle 110 \rangle$.

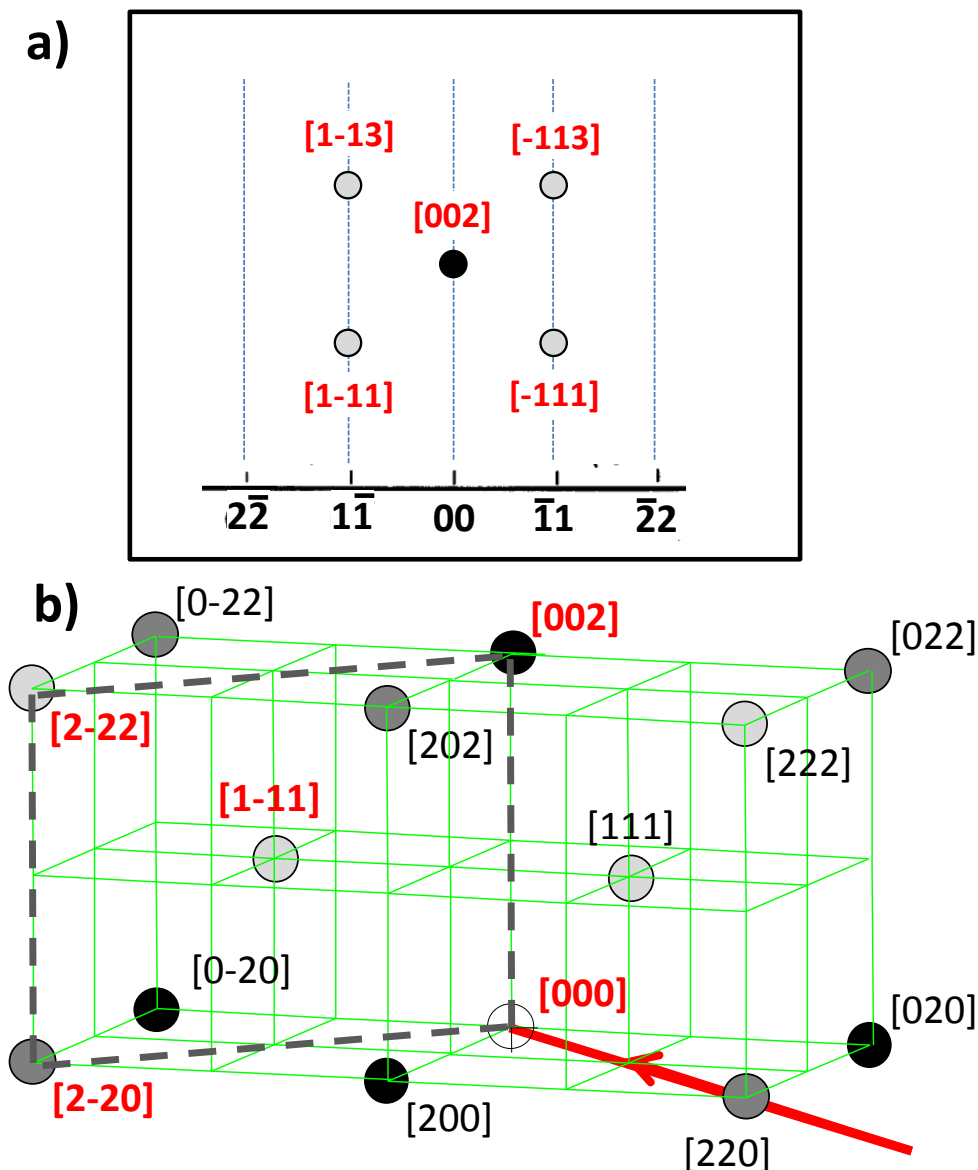


Figura 3.10. a) Esquema del patrón RHEED del MgO de la [Figura 3.9 b\)](#) y b) red recíproca del MgO indicando el plano que da lugar al patrón RHEED en modo transmisión.

En la [Figura 3.11](#) se muestran dos imágenes de AFM, ambas crecidas con un espesor nominal de 18 nm de Ag mediante MBE a temperatura ambiente sobre MgO (001) (ritmo de crecimiento de 0.09 \AA/s rotando el sustrato 6 rpm). La única diferencia entre ambas muestras es el tratamiento del sustrato. En el panel a) el sustrato se ha bombardeado con Ar^+ durante 70 min y posteriormente calentado a $850 \text{ }^\circ\text{C}$ eliminando

la presencia de C y en el panel b) el sustrato solo ha sido calentado y presenta contaminación de C.

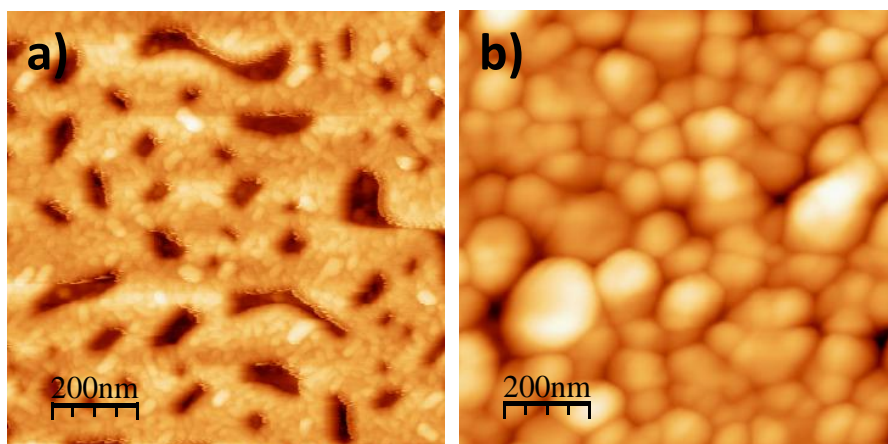


Figura 3.11. Imágenes de AFM de 18 nm de Ag crecidos por MBE a RT sobre MgO (001) a) con tratamiento de bombardeo/calentamiento y b) sin tratamiento.

La diferencia entre ambas imágenes de AFM es clara. La capa de Ag del sustrato que no ha sido tratado, panel b de la [Figura 3.11](#), presenta una estructura granular mientras que la correspondiente al sustrato tratado, panel a de la [Figura 3.11](#), es más plana y uniforme, apreciándose granos de menor tamaño. Las medidas de RHEED o XRD realizadas en ambas muestras confirman la presencia de un patrón con simetría de Ag (001) en el caso de la Ag cuyo sustrato ha sido tratado ([Figura 3.12](#)) para ambos azimuts (panel a y b), confirmando un crecimiento de Ag monocristalino a lo largo de la dirección (001) con morfología plana esencialmente. Por el contrario, la capa Ag cuyo sustrato no ha sido tratado presenta contaminación de C, no hay ningún tipo de orden.

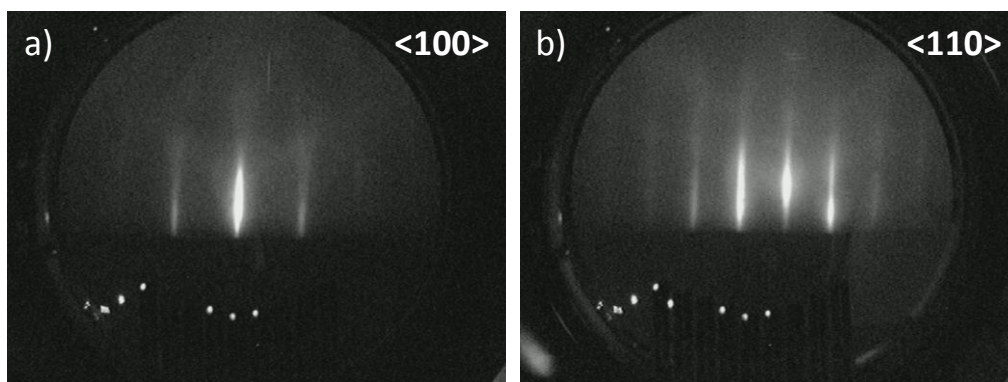


Figura 3.12. Imágenes de AFM de 18 nm de Ag crecidos por MBE a RT sobre MgO (001) en azimuts <100> a) y <110> b) ha sido tratado con bombardeo/calentamiento.

Por tanto el tratamiento del sustrato de MgO mediante bombardeo/calentamiento elimina la presencia de contaminantes en la superficie, en especial el C, y favorece a que la Ag crezca como Ag (001) cubriendo la superficie.

3.3 Crecimiento.

A lo largo de esta sección se especifican las condiciones de crecimiento de las muestras y posteriormente se presentan, analizan y discuten los diferentes resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización morfológica, estructural y química realizadas. Las técnicas aplicadas se clasifican en aquellas realizadas “*in situ*”, es decir con la muestra en el equipo de MBE antes, durante o después del crecimiento y aquellas que son realizadas fuera del equipo después del crecimiento, “*ex situ*”.

3.3.1 Condiciones de crecimiento.

Una vez realizado el tratamiento al sustrato de MgO en la cámara intermedia (IMC), la muestra se lleva a la cámara de crecimiento (GC).

Las condiciones de crecimiento para todas las muestras son:

- La presión base de la cámara es inferior o igual a 1×10^{-10} mbar.
- La temperatura del sustrato (T_s) = RT durante el crecimiento de Co y Ag.
- El sustrato rota de manera continua durante todo el crecimiento (6 rpm).
- Ag y Co se evaporan mediante células de efusión Knudsen con un ritmo de crecimiento de: r_g (Ag) ≈ 0.45 Å/s y r_g (Co) ≈ 0.24 Å/s.

3.3.2 Medidas “*in situ*”.

Las técnicas utilizadas en estas medidas “*in situ*” son RHEED y AES obteniendo información estructural y química respectivamente.

3.3.2.1 RHEED.

Las medidas de RHEED se realizan en la cámara GC con un haz de electrones de 10 keV en incidencia a $\theta \approx 1^\circ$, tal y como esta descrito en el apartado 2.2.1 del capítulo 2 de esta tesis. Además de medir las muestras una vez finalizada la multicapa, se preparan también muestras “*test*” con el objetivo de obtener información estructural de la multicapa en periodos intermedios. Estas muestras “*test*” se realizaron sin rotación continua durante el crecimiento. En cada periodo se observaba el RHEED de manera continua empezando en el azimut $\langle 100 \rangle$ y una vez finalizado se cambiaba al azimut $\langle 110 \rangle$ para el crecimiento del segundo periodo y así sucesivamente. Empezaremos

analizando los patrones de RHEED de las muestras “test” y posteriormente de las muestras completas.

✓ “Test”:

La configuración de las muestras “test” medidas mediante RHEED son: $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 16$ y $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_4]\times 4$. Ambas muestras corresponden a las muestras completas $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ y $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_4]\times 8$ planteadas en la sección 4.1. Las muestras “test” finalizan en Co sin crecer una capa protectora de Ag como ocurre en el resto de muestras, con el objetivo de realizar medidas de caracterización morfológica (AFM) posteriormente.

En la Figura 3.13 a) y b) se muestran los patrones de RHEED durante el crecimiento del primer periodo de Ag (16 ML) sobre MgO de la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 16$ en el azimut $\langle 100 \rangle$. En el panel a) pasados 12 s del inicio del crecimiento que equivalen a 3.4 ML de Ag y en el panel b) tras 72 s (14.4 ML) del periodo completo de 80 s (16 ML). La velocidad de crecimiento es de 0.4 Å/s.

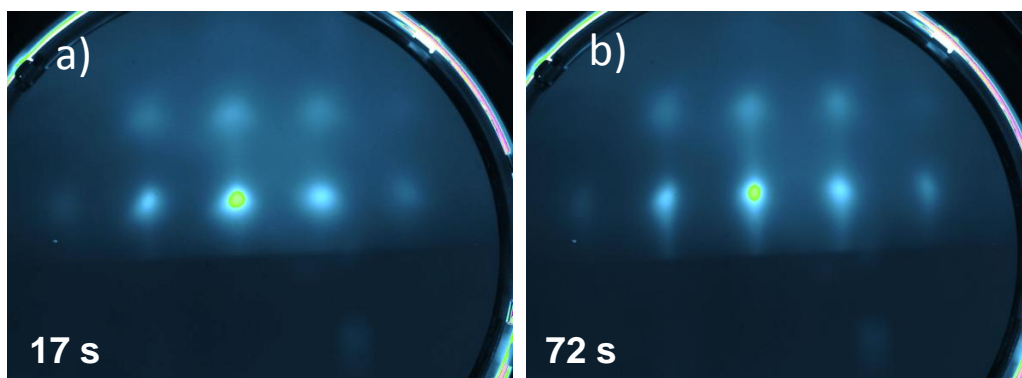


Figura 3.13. Patrón RHEED en el azimut $\langle 100 \rangle$ de la muestra “test” $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 16$ durante el crecimiento del primer periodo de Ag: a) con 17 s y b) con 72 segundos de crecimiento.

Ambos patrones de Ag presentan puntos alineados indicando estructuras 3D al igual que pasaba para el MgO en el azimut $\langle 100 \rangle$ de la Figura 3.8 a). El esquema utilizado para explicar el caso del MgO de la Figura 3.9 a) y b) es equivalente en este caso ya que la red recíproca de la Ag fcc es la misma del MgO con la salvedad que la dirección $[111]$ no es una cuasi-extinción. Se aprecia además que cuanto mayor es el espesor de Ag el patrón que inicialmente estaba dominando por la transmisión, panel a), empiezan a aparecer barras, panel b), indicando que hay reflexión y la superficie es más plana. Al igual que en la Figura 3.12, el patrón de RHEED de este primer periodo indica que la simetría para la Ag es (001) fcc.

En la [Figura 3.14 a\)](#) y [b\)](#) se muestran los patrones de RHEED de Co en el primer periodo para ambos azimuts.

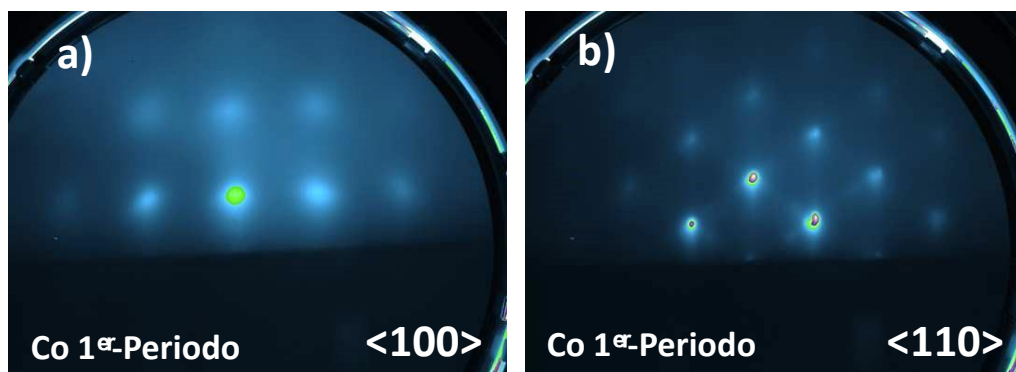


Figura 3.14. Patrones de RHEED de Co de la muestra “test” $[Ag_{16}/Co_1] \times 16$ del primer periodo en el azimut a) $\langle 100 \rangle$ y b) $\langle 110 \rangle$.

Comparando ambos patrones de Co con el patrón de Ag de la [Figura 3.13 b\)](#) solo tenemos modo de transmisión indicando un crecimiento en 3D sin ninguna estructura tipo flecha que indique un facetado. Hay que tener en cuenta que la diferencia existente entre el parámetro de red de la Ag fcc donde $a = 4.079 \text{ \AA}$ y el del Co fcc donde $a = 3.54 \text{ \AA}$, es bastante grande ($\approx 13.2\%$) explicando el crecimiento no uniforme del Co sobre la Ag.

También se comprueba que los patrones de RHEED son equivalentes cada 90° para ambos azimuts y de igual manera que se hizo en la [Figura 3.8](#). Si trazamos líneas verticales que unan los puntos y comparamos la distancia entre las barras, el patrón del panel a), de la [Figura 3.14](#) es $\sqrt{2}$ mayor que el del panel b) compatible con el de una red recíproca para un azimut $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ en el plano (001) de una red fcc.

En la [Figura 3.15](#) están representados los patrones de RHEED de la Ag de los periodos más representativos hasta el decimoquinto. En esta figura se puede ver la evolución del patrón de RHEED desde el segundo periodo, [Figura 3.15 a\)](#), donde el patrón indica la presencia de estructuras 3D principalmente pero además se aprecia un patrón tipo barra algo más intenso que en la [Figura 3.13 b\)](#). Según aumenta la cantidad de periodos y la cantidad de Ag, el patrón de RHEED tras el crecimiento de Ag cada vez presenta menos componente debido a la transmisión y más debido a la reflexión, es decir la superficie es más plana como se aprecia en los paneles g) y h) de la [Figura 3.15](#) donde el patrón tipo barra es mucho más visible. No hay que olvidar que cada periodo comprende el crecimiento de 1ML de Co que como se ve en la [Figura 3.16](#) crece de manera no uniforme dando lugar a estructuras 3D.

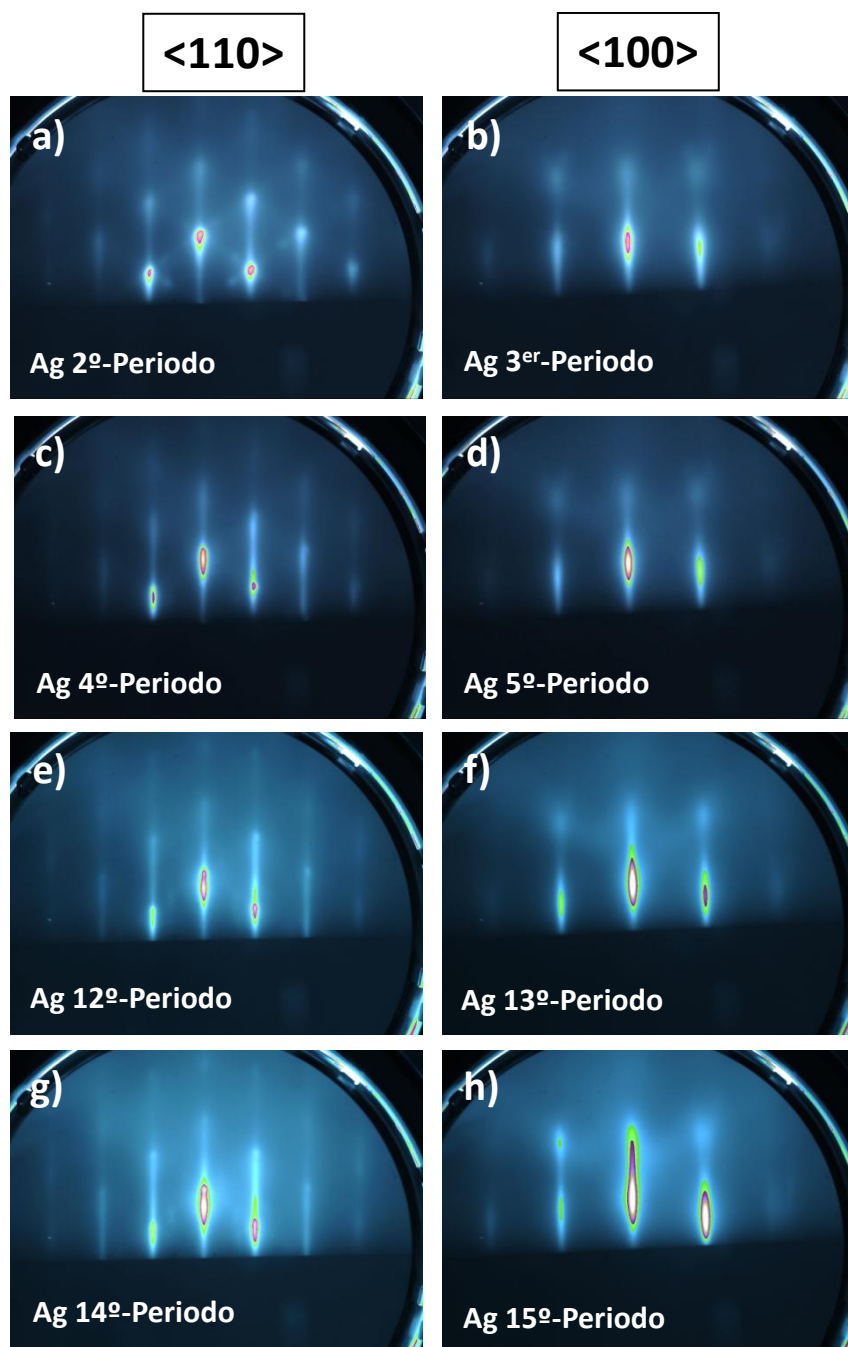


Figura 3.15. Patrones de RHEED de la muestra “test” $[Ag_{16}/Co_1] \times 16$ de la Ag de algunos periodos característicos desde el segundo hasta el decimoquinto, alternando los azimut $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$.

De la misma manera en la [Figura 3.16](#) se representan los patrones de RHEED del Co en los periodos más representativos. Desde el segundo periodo, panel a), hasta el decimocuarto, panel f), en todos ellos se aprecia un patrón de transmisión, apareciendo puntos elongados, esto indica un crecimiento tipo 3D del Co en cada periodo. Según aumenta la cantidad de periodos se aprecia un patrón de reflexión perteneciente a la Ag debido al crecimiento no uniforme del Co y espesor nominal pequeño, de 1 ML nominal, del Co.

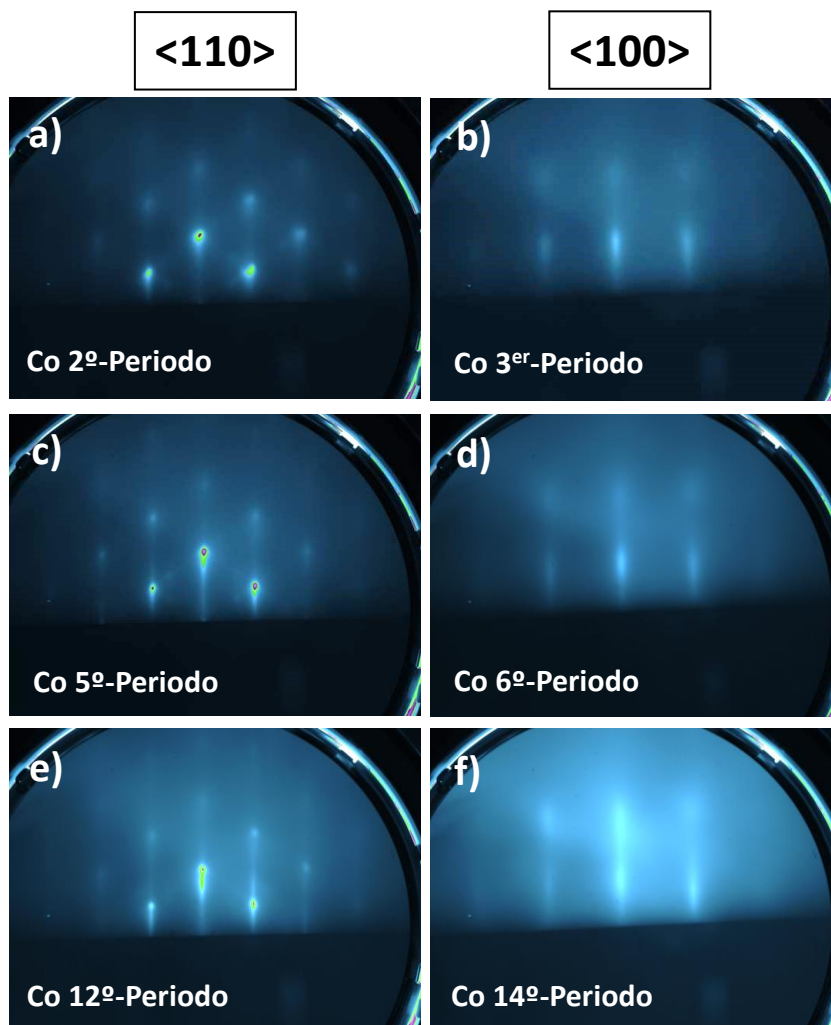


Figura 3.16. Patrones de RHEED de la muestra “test” $[Ag_{16}/Co_1] \times 16$ del Co de algunos periodos característicos desde el segundo hasta el decimocuarto, alternando los azimut $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$.

El RHEED del último periodo de esta muestra “test” está representado en la [Figura 3.17](#). El crecimiento de Ag al igual que en el decimoquinto o decimocuarto periodo de

la Figura 3.15 g) y h) da lugar a una superficie con un mayor modo de reflexión indicando que cada vez la superficie es más plana y conservando la monocristalinidad. En el patrón de Co al igual que en periodos anteriores se reduce la intensidad y se acentúa el modo de transmisión confirmando un crecimiento tipo 3D y manteniéndose el patrón de reflexión debido a Ag.

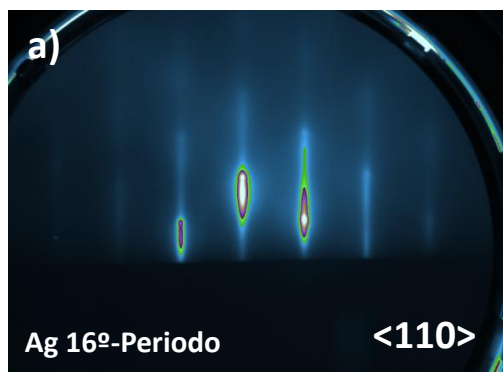
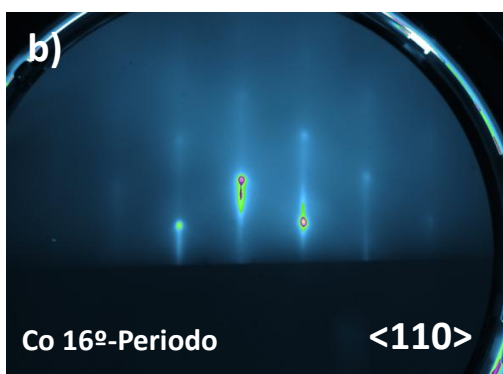


Figura 3.17. Patrones de RHEED de la muestra “test” $[Ag_{16}/Co_1] \times 16$ del decimosexto periodo en el azimut a) $\langle 110 \rangle$ de Ag, b) $\langle 110 \rangle$ de Co y c) $\langle 100 \rangle$ de Co.



En la segunda muestra “test”, $[Ag_{16}/Co_4] \times 4$, realizamos el mismo estudio. En la Figura 3.18 están representados los patrones de RHEED del segundo, tercer y cuarto periodo de la Ag. De manera clara se aprecia la diferencia entre el panel a) y el panel c) donde al aumentar la cantidad de Ag la superficie es más plana, el patrón presenta una mayor reflexión, con unas barras más visibles permaneciendo la monocristalinidad.

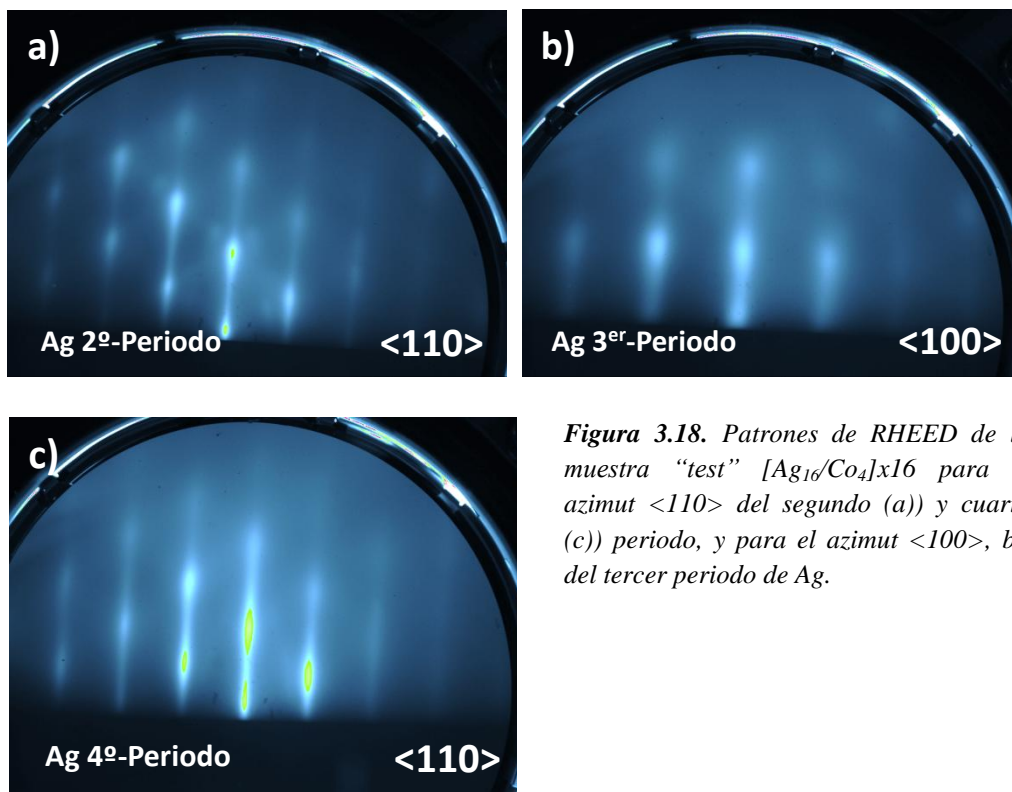


Figura 3.18. Patrones de RHEED de la muestra “test” $[Ag_{16}/Co_4] \times 16$ para el azimut $\langle 110 \rangle$ del segundo (a) y cuarto (c) periodo, y para el azimut $\langle 100 \rangle$, b), del tercer periodo de Ag.

Para el caso del Co en esta muestra “test” la evolución del patrón RHEED está representada en la [Figura 3.19](#). El patrón en cada uno de los periodos muestra un RHEED principalmente de transmisión aunque comparado con los correspondientes a la de muestra “test” $[Ag_{16}/Co_1] \times 16$ de la [Figura 3.16](#) la intensidad es mejor debido a que las capas de Co en este caso son de 4 ML y los diferentes puntos según aumenta el número de periodos son menos definidos apreciándose en el último periodo, [Figura 3.19.d](#)), arcos a ambos lados de estos puntos indicando que la orientación de las estructuras 3D difieren unas de otras ligeramente. Por otro lado sigue viéndose patrón de reflexión debida a la Ag pero de menor intensidad que en el caso de la muestra de 1ML, [Figura 3.16](#) y [Figura 3.17](#), debido que ésta muestra presenta menos cantidad de Ag.

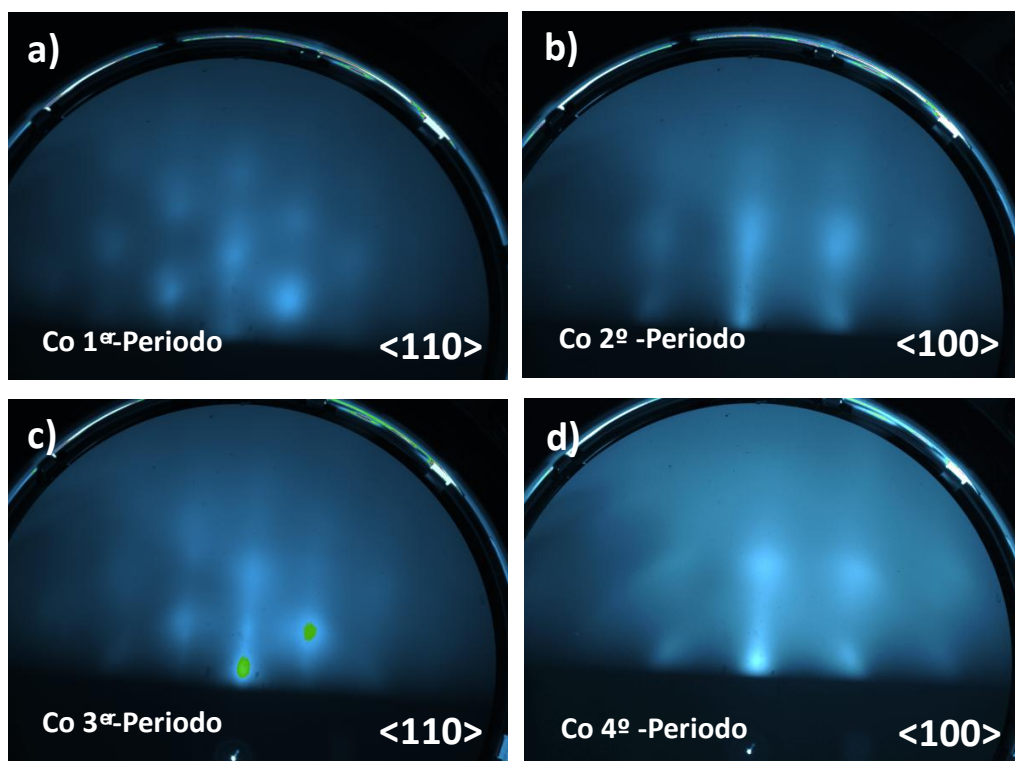


Figura 3.19. Patrones de RHEED de la muestra “test” $[Ag_{16}/Co_4] \times 16$ para el azimut $\langle 110 \rangle$ del primer (a)) y tercer periodo (c)), y para el azimut $\langle 100 \rangle$ del segundo (b)) y cuarto periodo de Co.

✓ **Completas:**

Para las series de muestras planeadas en la sección 4.1. se realiza la medida de RHEED únicamente al finalizar la muestra, es decir con la capa protectora de Ag de 3 nm de espesor.

En la [Figura 3.20](#) se muestran los diferentes patrones de RHEED para dos muestras de la serie con 1 ML nominal de Co ($[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ y $[\text{Ag}_4/\text{Co}_1]\times 32$).

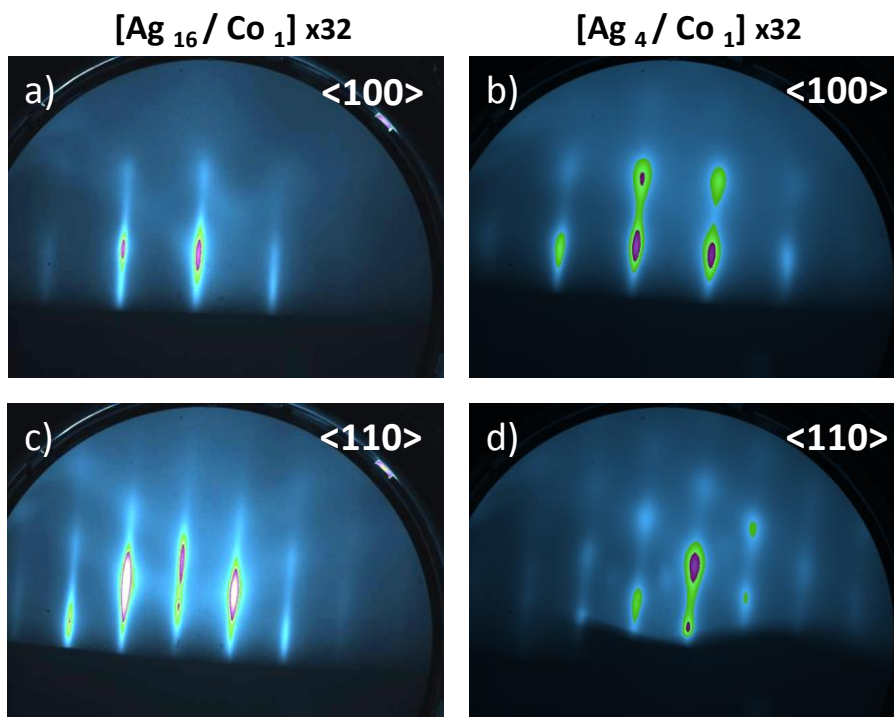


Figura 3.20. Patrones de RHEED: a) y c) de la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ para los azimuts $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ y b) y d) de la muestra $[\text{Ag}_4/\text{Co}_1]\times 32$ para los mismos azimuts.

Analizando ésta figura la muestra con 16 ML de Ag ([Figura 3.20 a y c](#)) presenta un patrón de RHEED de una superficie 2D plana y epitaxial, diferenciando claramente un patrón de barras en ambos azimuts y cumpliendo que la relación de distancia entre las barras del azimut $\langle 100 \rangle$ es 1.41 veces mayor que entre las barras del azimut $\langle 110 \rangle$ coincidiendo con la relación $\sqrt{2}$ esperable entre los parámetros laterales de la red recíproca para un azimut $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ en el plano (001) de una red fcc de Ag. Los patrones de la muestra con 4 ML de Ag, $[\text{Ag}_4/\text{Co}_1]\times 32$, ([Figura 3.20 b y d](#)) indica una superficie formada por estructuras 3D epitaxiales cuyas distancias también cumplen lo comprobado para la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$. Sin embargo las 4 ML de Ag presentes en

cada bicapa de Ag/Co de la muestra no son suficientes para recuperar la planitud que tiene la muestra con 16 ML de Ag en cada bicapa Ag/Co.

En la [Figura 3.21](#) se muestran los patrones de dos muestras de la serie de 4 ML de Co ($[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ y $[Ag_4/Co_4] \times 8$). Analizando los patrones de esta figura se aprecia en ambas muestras y azimuts que se trata de superficies con estructuras 3D siendo más evidente en la muestra $[Ag_4/Co_4] \times 8$ debido a la presencia en esta muestra de solo 4 ML de Ag en cada bicapa Ag/Co igual que ocurre para las muestras de la serie con 1 ML de Co ([Figura 3.20](#)). En los diferentes patrones de la [Figura 3.21](#) sigue apreciándose cierto patrón de barras, superpuestos con el patrón de puntos, cumpliendo la relación de distancia entre las barras del azimut $\langle 100 \rangle$ coincidiendo con lo obtenido en las muestras anteriores.

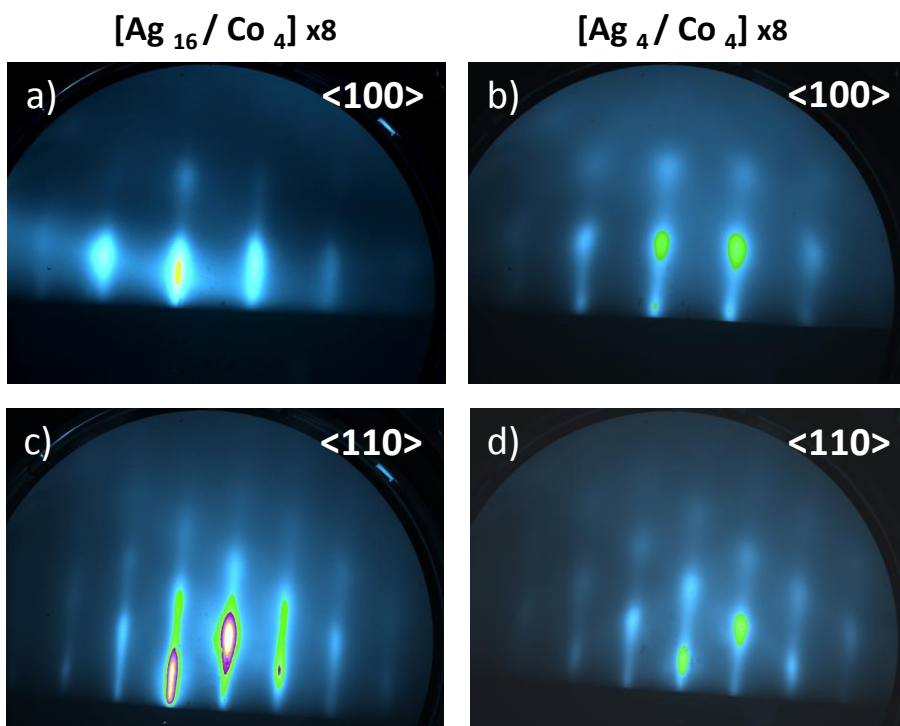


Figura 3.21. Patrones de RHEED: a) y c) de la muestra $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ para los azimuts $\langle 100 \rangle$ y $\langle 110 \rangle$ y b) y d) de la muestra $[Ag_4/Co_4] \times 8$ para los mismos azimuts.

El resto de las series de muestras presentadas en este capítulo en la sección 4.1 presentan patrones de RHEED parecidos a los mostrados tanto en la [Figura 3.20](#) como en la [Figura 3.21](#).

3.3.2.2 AES.

Las medidas de AES se realizan en la cámara de análisis IMC a las muestras completas tras finalizar el crecimiento en la cámara GC.

En la [Figura 3.22](#) están representados dos espectros de AES. En el panel a) para la muestra $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]\times 8$ donde se ve de manera clara la transición Ag (MNN) de la capa protectora de 3 nm presente en todas las muestras completas. En el espectro no se aprecia O ni C; aunque el rango del espectro no llega a la zona de energía donde aparecería Co (LMM), no se observa debido al espesor de 3 nm de Ag de la capa protectora. En el panel b) para una $[\text{Ag}_{5.1}/\text{Co}_{6.5}]\times 8$ con una capa protectora de 1.9 nm de Ag se aprecia, siendo la señal muy pequeña, la intensidad de la transición LMM del Co.

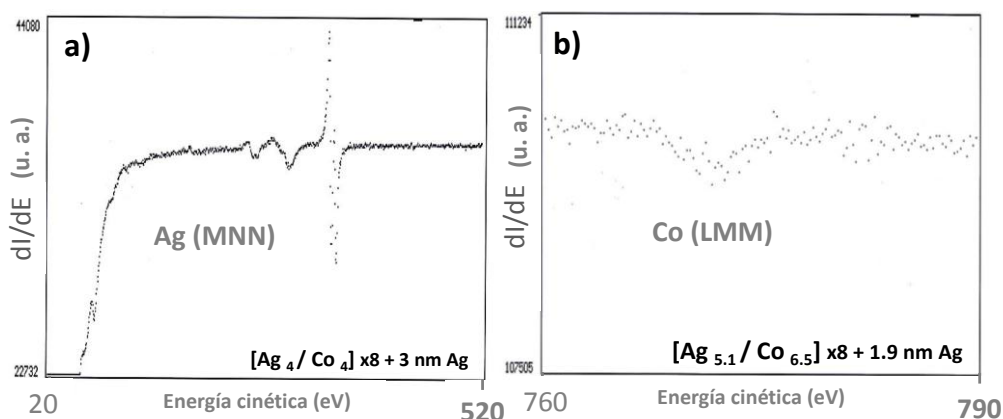


Figura 3.22. a) Espectro AES de la muestra $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]\times 8 + 3 \text{ nm de Ag}$ y b) espectro AES de la muestra $[\text{Ag}_{5.1}/\text{Co}_{6.5}]\times 8 + 1.9 \text{ nm de Ag}$.

3.3.3 Medidas “*ex situ*”.

Las técnicas utilizadas son: SEM y AFM para una caracterización morfológica, XRD, XRR y STEM para una caracterización estructural e EELS para una caracterización química.

3.3.3.1 SEM.

Las medidas de SEM están realizadas sobre muestras completas. En la [Figura 3.23](#) están representadas dos imágenes de SEM de dos muestras con 1 ML nominal de Co ($[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ y $[\text{Ag}_4/\text{Co}_1]\times 32$) realizadas con el detector VCD utilizando 5.00 kV de HV y una llegada de los electrones de 2.00 keV.

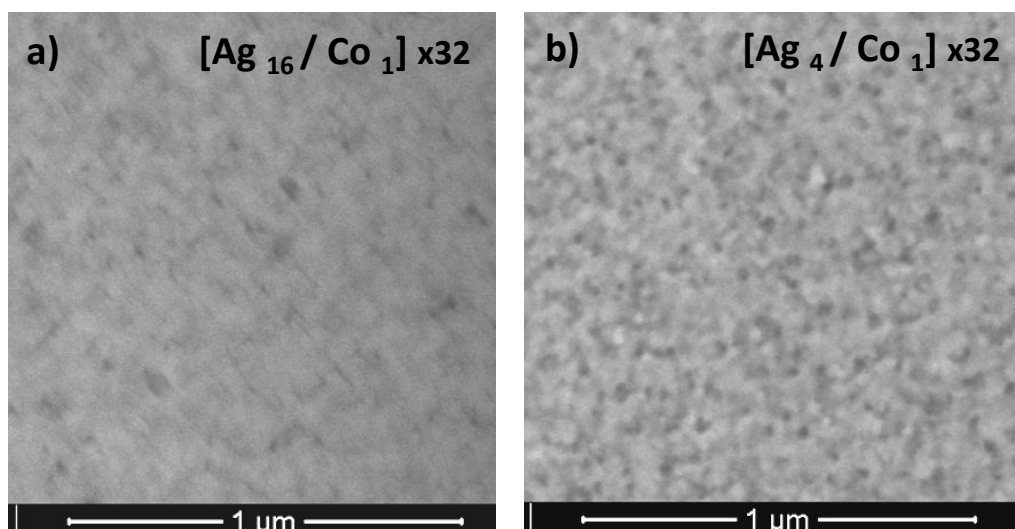


Figura 3.23. Imagen de SEM de la muestra: a) $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ y b) $[\text{Ag}_4/\text{Co}_1]\times 32$.

Analizando ambas imágenes se aprecia que el panel b), muestra $[\text{Ag}_4/\text{Co}_1]\times 32$, donde solo hay 4 ML nominales de Ag entre cada capa de Co de 1 ML nominal, presenta un carácter más granular en comparación con el panel a) donde la capa de Ag tiene 16 ML y es plana.

Utilizando las mismas condiciones de medida la [Figura 3.24](#) representa dos imágenes SEM de la serie de muestras con 4 ML nominales de Co (a) $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_4]\times 8$ y b) $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]\times 8$). En ambos paneles se observa una estructura granular (3D) siendo algo más texturada la imagen de la muestra $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]\times 8$ ([Figura 3.24 b](#)) que tiene una menor cantidad de Ag nominal.

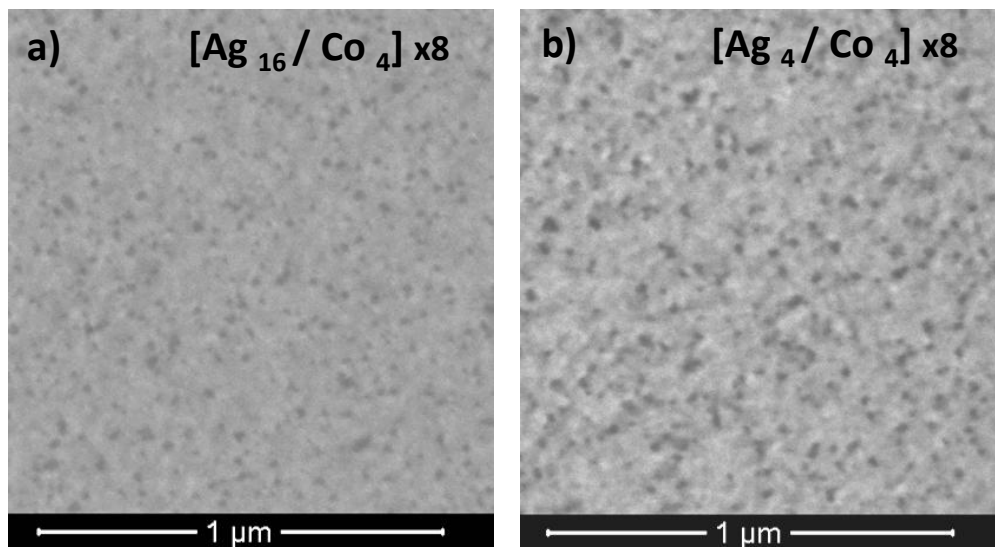


Figura 3.24. Imagen de SEM de la muestra: a) $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ y b) $[Ag_4/Co_4] \times 8$.

3.3.3.2 AFM.

Las medidas de AFM se realizan en las muestras “test”: $[Ag_{16}/Co_1] \times 16$ y $[Ag_{16}/Co_4] \times 4$ (Figura 3.25), ambas terminadas en Co.

En estas imágenes medidas en modo “tapping” con una punta de 2 nm, el área de barrido es de $2 \times 2 \mu m^2$.

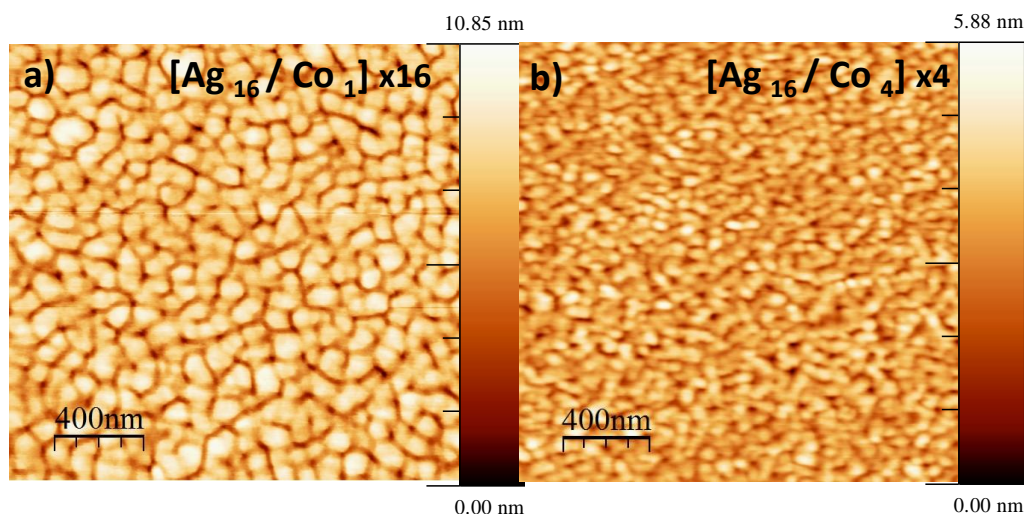


Figura 3.25. Imagen de AFM de la muestra: a) $[Ag_{16}/Co_1] \times 16$ y b) $[Ag_{16}/Co_4] \times 4$.

Analizando ambas imágenes aquella muestra con menos cantidad nominal de Ag, $[Ag_{16}/Co_4] \times 4$ Figura 3.25 b), presenta un tamaño de grano más pequeño con una rugosidad $RMS=0.69$, mientras que la muestra con mas cantidad nominal de Ag,

[Ag₁₆/Co₁]_{x16} [Figura 3.25 a](#)), presenta una superficie con estructuras coalescidas mas grandes con una rugosidad mayor (RMS=1.7).

3.3.3.3 Difracción y reflectometría de rayos X (XRD, XRR).

A lo largo de esta sección se muestran los diferentes resultados y análisis de las diferentes técnicas mediante rayos X aplicadas a las muestras completas, empezando por las medidas de reflectometría (XRR) y de difracción (XRD) donde se engloban diferentes tipos de medida: reflexiones asimétricas, mapas de la red reciproca (RSM) mostrando tanto los resultados obtenidos en el ICMM con una fuente con λ (CuK α_1) = 1.5406 Å como en sincrotrón (SpLine-ESRF) con λ (15keV) = 0.8062 Å.

✓ XRR:

En la [Figura 3.26](#) se muestran las curvas de XRR para dos muestras de la serie de 1 ML de Co, [Ag₁₆/Co₁]_{x32} y [Ag₈/Co₁]_{x32}, realizadas en el ICMM (λ (CuK α_1) = 1.5406 Å). En ambas graficas se muestra el dato experimental y en azul claro el ajuste realizado mediante el programa LEPTOS.¹⁰ De igual manera se representa en la [Figura 3.27](#) las medidas XRR y los resultados del ajuste para dos muestras de la serie de 4 ML de Co, [Ag₁₆/Co₄]_{x8} y [Ag₄/Co₄]_{x8}.

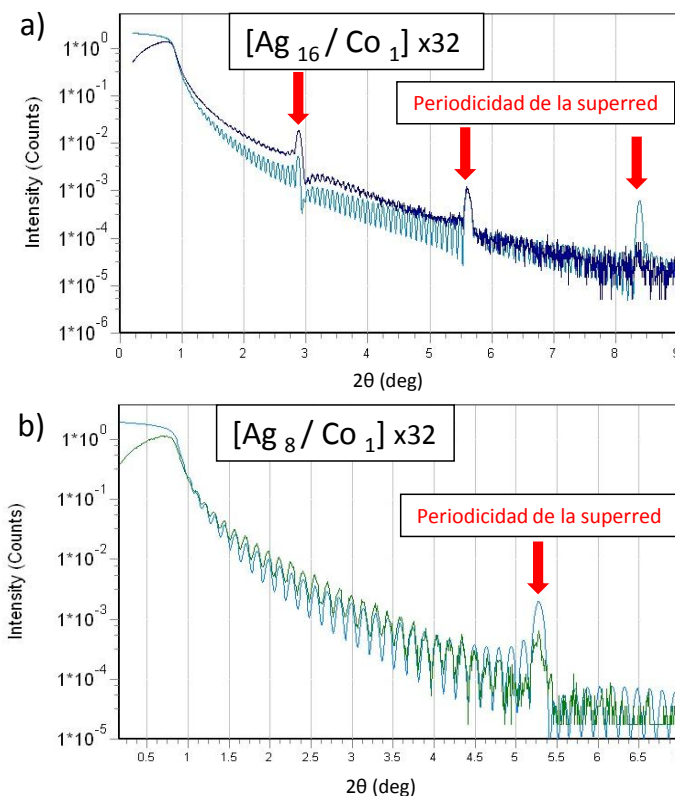


Figura 3.26. Curvas XRR de la muestra: a) [Ag₁₆/Co₁]_{x32} y b) [Ag₈/Co₁]_{x32}.

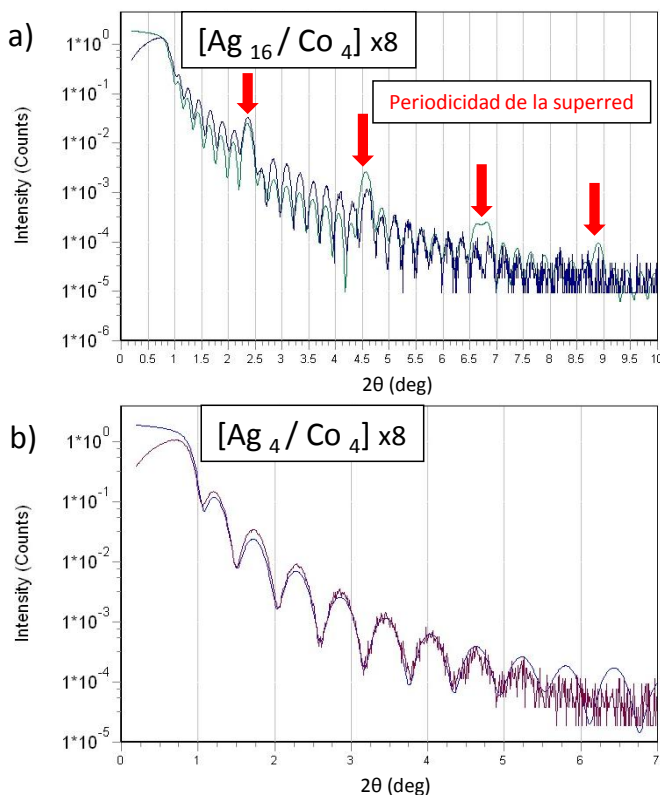


Figura 3.27. Curvas XRR de la muestra: a) $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ y b) $[Ag_4/Co_4] \times 8$.

Observando las Figuras 3.26. y 3.27. la velocidad con la que decae la intensidad de las franjas de interferencia según aumenta el valor de 2θ está relacionado con la rugosidad siendo ésta mayor cuanto más intensa es la atenuación. En particular, el decaimiento la señal para una intensidad en cuentas de 1×10^{-5} tiene lugar a un ángulo 2θ de 9° , 6.5° , 8.5° y 6° para las muestras $[Ag_{16}/Co_1] \times 32$, $[Ag_8/Co_1] \times 32$, $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ y $[Ag_4/Co_4] \times 8$ respectivamente. Este resultado indica que aquella muestra con mas Ag y menos Co en cada periodo presenta un valor de 2θ mayor y por lo tanto una menor rugosidad. Las muestras estan ordenadas en rugosidad siguiendo este criterio de tal manera que las muestras ordenadas de menor rugosidad a mayor rugosidad son: $[Ag_4/Co_4] \times 8$, $[Ag_8/Co_1] \times 32$, $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ y $[Ag_{16}/Co_1] \times 32$.

En las figuras se aprecia de manera clara la periodicidad de la superred en todas las muestras (excepto en $[Ag_4/Co_4] \times 8$ Figuras 3.27 b) marcada con flechas rojas. Se comprueba que el número de franjas de interferencia entre las que marcan la periodicidad de la superred coincide con el número de periodos de la muestra. Por ejemplo, para el caso de la muestra $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ (Figuras 3.27 a) se aprecian las 8 oscilaciones entre cada una de las oscilaciones marcadas con las flechas rojas. Además

los ajustes realizados considerando un modelo de capas completas coinciden con la modulación presente en los datos experimentales. Los parámetros que se utilizan en la simulación son: el espesor y rugosidad de Co fcc común para todos los periodos, espesor y rugosidad de Ag fcc también común para todos los periodos, espesor y rugosidad de la capa protectora y el número de periodos.

Por ejemplo en para la muestra $[\text{Ag}_8/\text{Co}_1]_{\text{x}32}$, [Figura 3.26 b](#)), se utilizan como parámetros en la simulación: espesor de Co por periodo 0.17 nm con una rugosidad de 0.12, espesor de Ag por periodo 1.52 nm con una rugosidad de 0.10 (el periodo de Co/Ag tiene un espesor de 1.69 nm), el número de periodos 32 y una capa protectora con un espesor de 3.04 nm con una rugosidad de 0.10. El valor obtenido mediante XRR para esta muestra del espesor del periodo Co/Ag es de 1.69 nm siendo el valor teórico de 1.81 nm.

Otro ejemplo para la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]_{\text{x}32}$, [Figura 3.26 a](#)), se utilizan como parámetros en la simulación: espesor de Co por periodo 0.19 nm con una rugosidad de 0.11, espesor de Ag por periodo 2.98 nm con una rugosidad de 0.10 (el periodo de Co/Ag tiene un espesor de 3.17 nm), el número de periodos 32 y una capa protectora con un espesor de 3.44 nm con una rugosidad de 0.11. El valor obtenido mediante XRR para esta muestra del espesor del periodo Co/Ag es de 3.22 nm siendo el valor teórico de 3.46 nm.

Estas medidas de XRR también son realizadas con radiación sincrotrón (SpLine-ESRF Grenoble-Francia) donde λ (15keV) = 0.8062 Å. En la [Figura 3.27](#) se representa en escala logarítmica las curvas XRR para las muestras de la serie con 1 ML de Co ($[\text{Ag}_4/\text{Co}_1]_{\text{x}32}$, $[\text{Ag}_8/\text{Co}_1]_{\text{x}32}$ y $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]_{\text{x}32}$) y en la [Figura 3.28](#) dos muestras de la serie con 4 ML de Co ($[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]_{\text{x}8}$ y $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_4]_{\text{x}8}$).

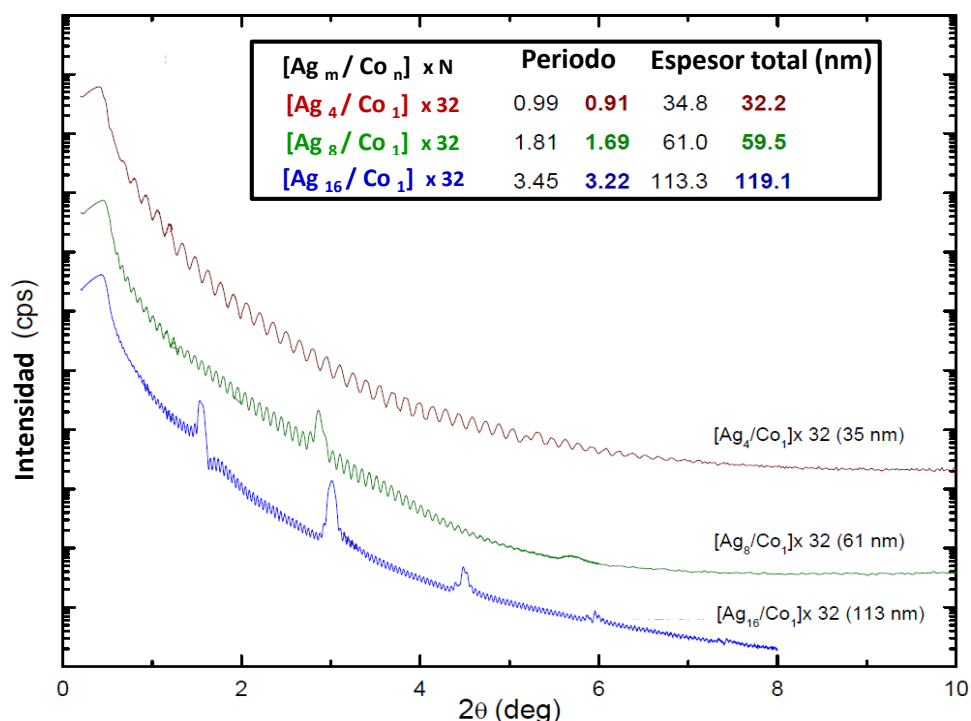


Figura 3.27. Curvas XRR realizadas con radiación sincrotrón $\lambda = 0.8062 \text{ \AA}$ (SpLine) de la muestras $[Ag_{16}/Co_1] \times 32$, $[Ag_8/Co_1] \times 32$ y $[Ag_4/Co_1] \times 32$.

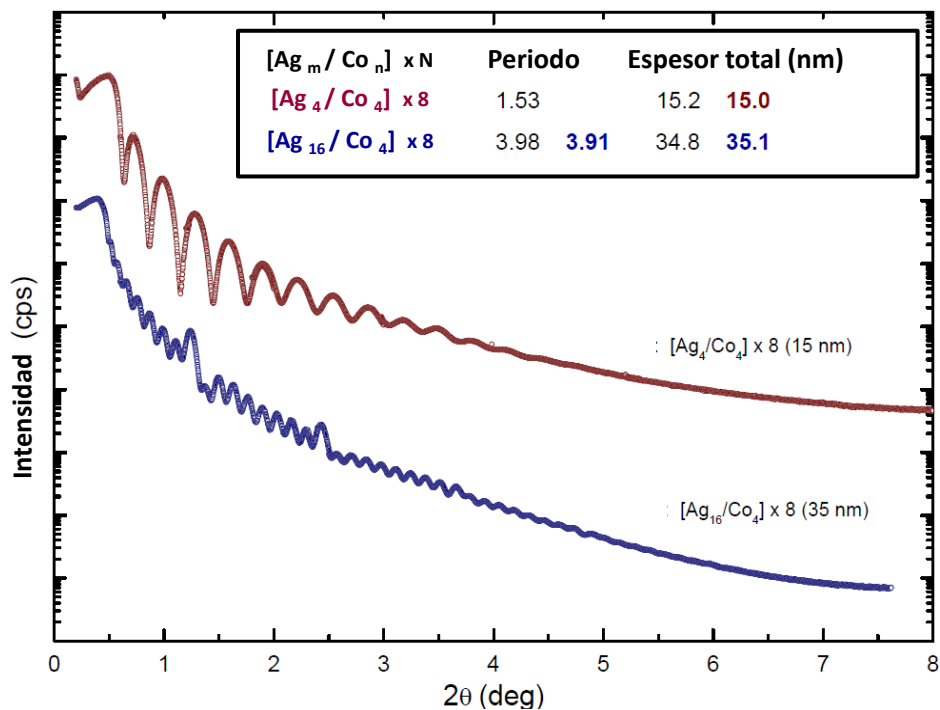


Figura 3.28. Curvas XRR realizadas con radiación sincrotrón $\lambda = 0.8062 \text{ \AA}$ (SpLine) de la muestras $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ y $[Ag_4/Co_4] \times 8$.

Las medidas XRR realizadas mediante radiación sincrotrón tienen una mayor resolución permitiendo tener el rango en ángulo donde seguimos teniendo modulaciones comparado con las medidas realizadas en el ICMM (Figura 3.26 y Figura 3.27). Ambas medidas no son equivalentes debido a la diferente λ . De hecho para $\lambda = 0.8062 \text{ \AA}$ las curvas XRR están “comprimidas”, lo que significa que las modulaciones seguirían apareciendo para mayores 2θ (al tomar $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$).

A partir de las posiciones angulares en las que aparecen las franjas de interferencia se puede determinar en primera aproximación los espesores aplicando la ley de Bragg:

$$2d \sin \theta_n = n\lambda \qquad Q_n = \frac{4\pi \sin \theta_n}{\lambda}$$

A partir de cada curva XRR podemos representar Q_n vs n dando lugar a una recta cuya pendiente es $2\pi / d$ y obtener el espesor d . En la Figura 3.20 y Figura 3.21 en las tablas insertadas en las gráficas se muestran los valores teóricos del espesor en nanómetros del periodo, el espesor total y el valor obtenido mediante la ley de Bragg a partir de los datos experimentales resultando un buen acuerdo entre los valores teóricos y experimentales para todas las muestras.

✓ **Reflexiones asimétricas:**

En la Figura 3.29 b), c) y d) están representados los difractogramas de rayos-X de tres muestras de diferentes series, correspondientes a la reflexión asimétrica (111) alrededor del eje normal a la superficie de la muestra (rango total = 360°). Estas medidas están realizadas en sincrotrón (SpLine-ESRF Grenoble-Francia) donde λ (15keV) = 0.8062 \AA .

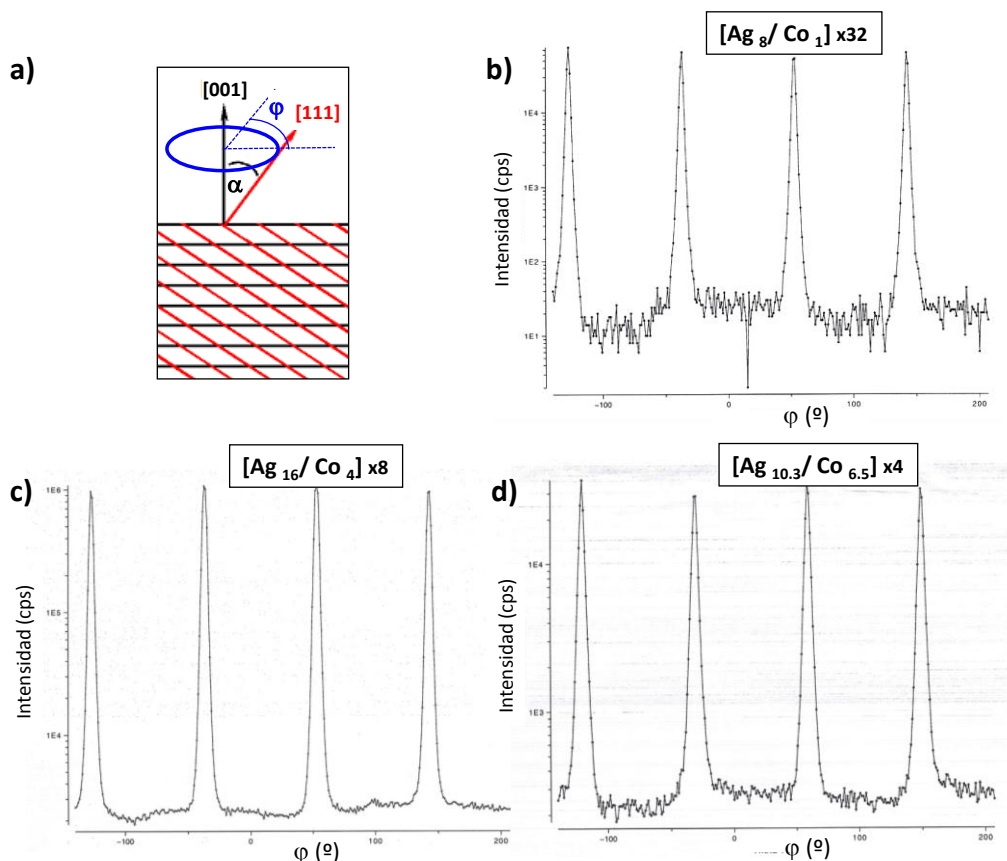


Figura 3.29. a) Esquema de las medidas de reflexión asimétrica (111) alrededor del eje normal a la superficie; b), c) y d) difractogramas correspondientes a la reflexión asimétrica (111) alrededor del eje normal a la superficie de las muestras: $[Ag_8/Co_1] \times 32$, $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ y $[Ag_{10.3}/Co_{6.5}] \times 4$ respectivamente.

En la Figura 3.29 a) representa de manera esquemática la medida. Una vez situados en la dirección $[111]$ rotamos la muestra alrededor del eje perpendicular a la superficie, ϕ , realizando el difractograma. A partir de cada uno de ellos en todas las muestras se concluye que la simetría de la red cristalina de la capa es tipo fcc (001).

✓ Mapas del espacio recíproco (RSM):

La combinación adecuada del movimiento de la muestra y el detector puede recoger la intensidad difractada en un área dada del espacio recíproco. En la Figura 3.30 está representado por un lado la estructura cristalina del sustrato MgO y su correspondiente red recíproca en el panel a) y en el panel b) de igual manera para la multicapa, la estructura cristalina fcc y su correspondiente red recíproca donde podemos apreciar los satélites de la superred debido a las N repeticiones de la bicapa Ag/Co.

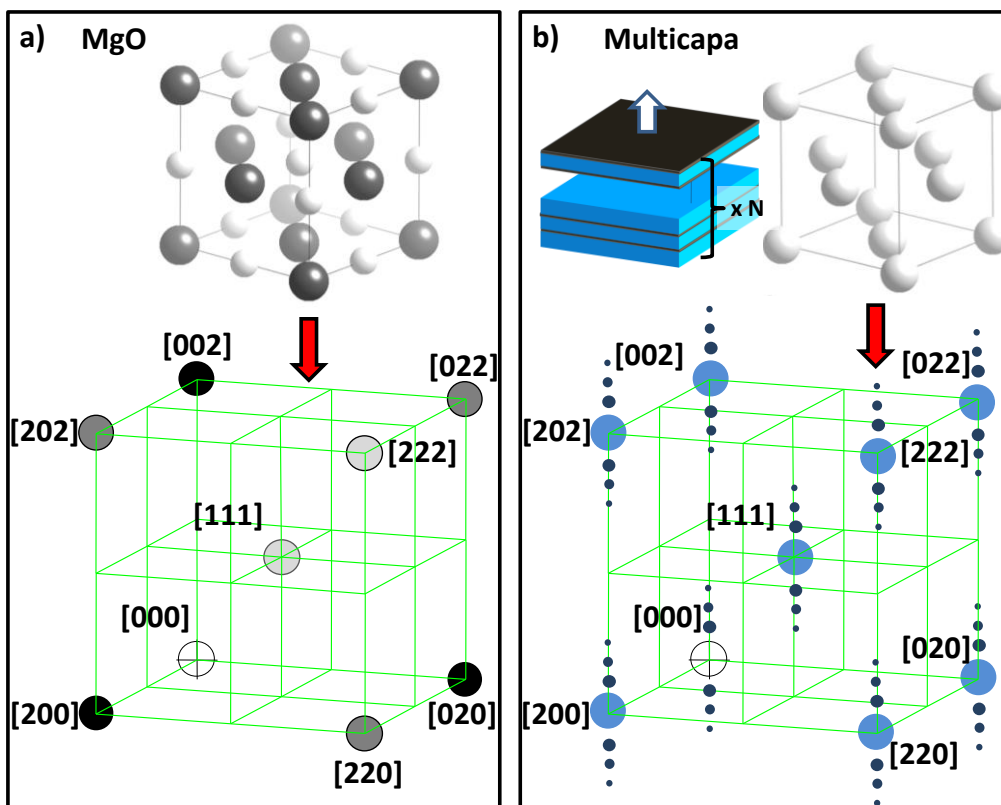


Figura 3.30. a) Estructura cristalina y red recíproca del MgO y b) estructura y red recíproca de la superred.

A partir de la [Figura 3.30](#), la red recíproca de las muestras está representada en la [Figura 3.31](#) como suma de las respectivas redes. La posición relativa de ambas redes no sabemos cuál es. Para facilitar la visualización en la [Figura 3.31](#) se ha desplazado ligeramente una respecto a la otra.

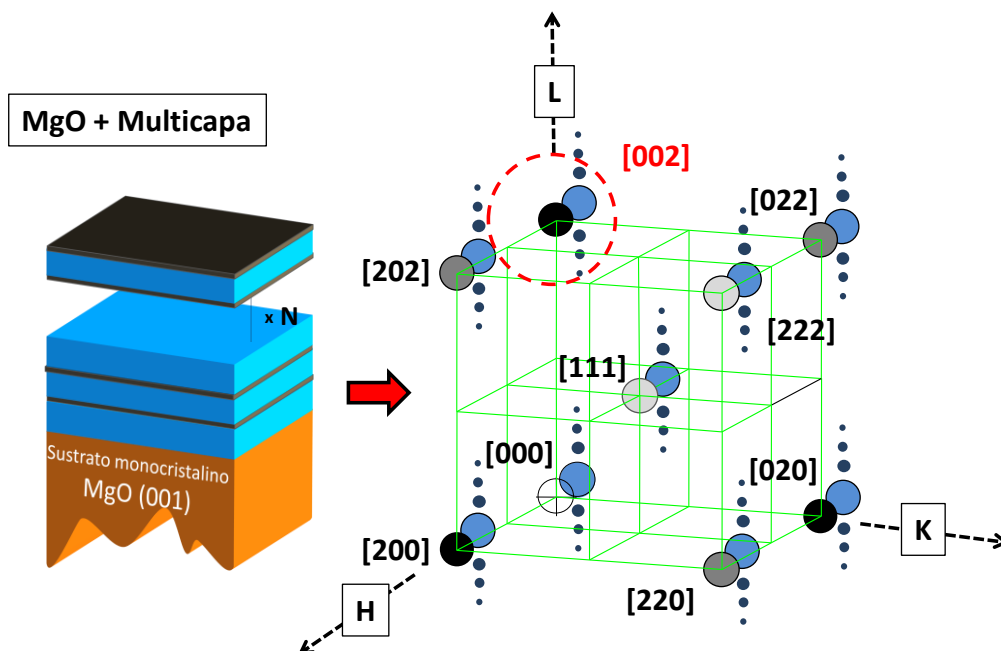


Figura 3.31. Red recíproca de las muestras. Esquema del barrido alrededor de la dirección $[002]$ representado con un círculo rojo.

Realizando un barrido alrededor de la reflexión $[002]$ medido en el ICMM (λ ($\text{CuK}_{\alpha 1}$) = 1.5406 Å), como se muestra en el esquema de la [Figura 3.31](#) (representado con un círculo rojo), de la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1] \times 32$, obtenemos el mapa representado en la [Figura 3.32](#).

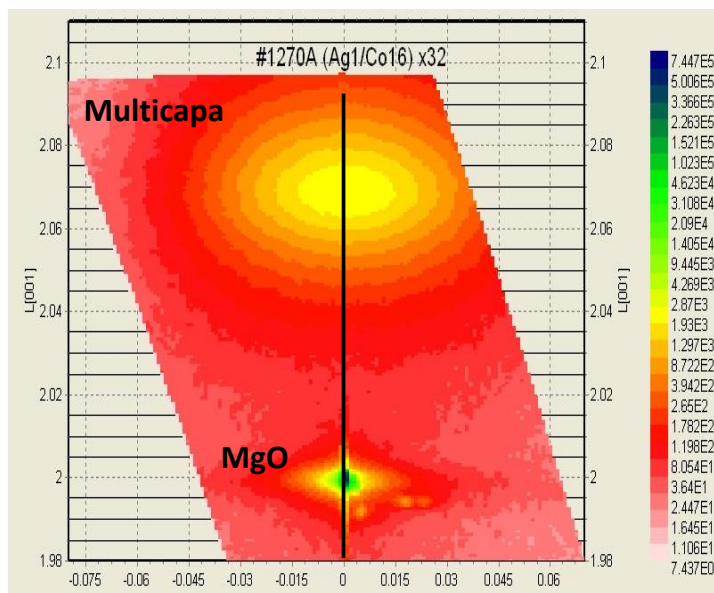


Figura 3.32. Mapa del espacio recíproco alrededor de la reflexión $[002]$ de la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1] \times 32$.

Analizando el mapa de la [Figura 3.32](#) se detecta, por un lado, la reflexión del sustrato con un pico intenso y estrecho en la posición 002 y, por otro lado, un segundo pico de intensidad más moderada y mayor anchura asociado a la multicapa que esta desplazado en $L + 0.07$ respecto al 002. La forma circular de la reflexión de la multicapa Co-Ag en dos dimensiones indica que no es policristalina, no hay mosaicidad y no hay tensiones.

Con el objetivo de profundizar en el estudio de la multicapa se llevan a cabo experimentos complementarios en radiación sincrotrón (SpLine-ESRF Grenoble-Francia, donde λ (15keV) = 0.8062 Å). Se realiza un barrido en L según está representado de manera esquemática en la [Figura 3.33](#). Asimismo, para evitar la contribución de la señal intensa del MgO y solo tener la señal debida a la multicapa, nos situamos en la dirección [111] ya que para el sustrato se trata de una cuasi-extinción siendo su intensidad una décima parte de la intensidad en la dirección [200].

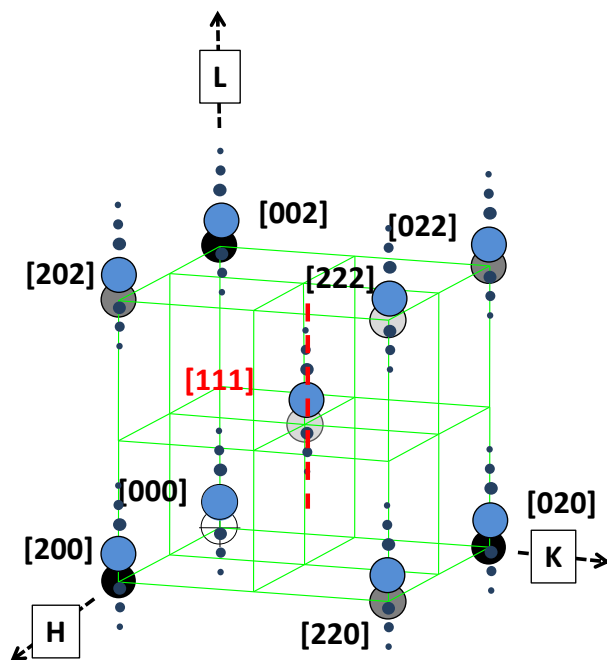


Figura 3.33. Esquema del barrido en L alrededor de la dirección [111] de la red recíproca.

En la [Figura 3.34](#) está representado el difractograma obtenido del barrido en L para la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]_{\times 32}$ donde se aprecia que el pico de la multicapa no se encuentra en $L = 1$ sino en $L = 1.048$. A diferencia de la medida realizada en la [Figura 3.32](#) aquí se aprecian los satélites debido a la superred y a la alta resolución instrumental y la alta intensidad del haz de rayos X incidente.

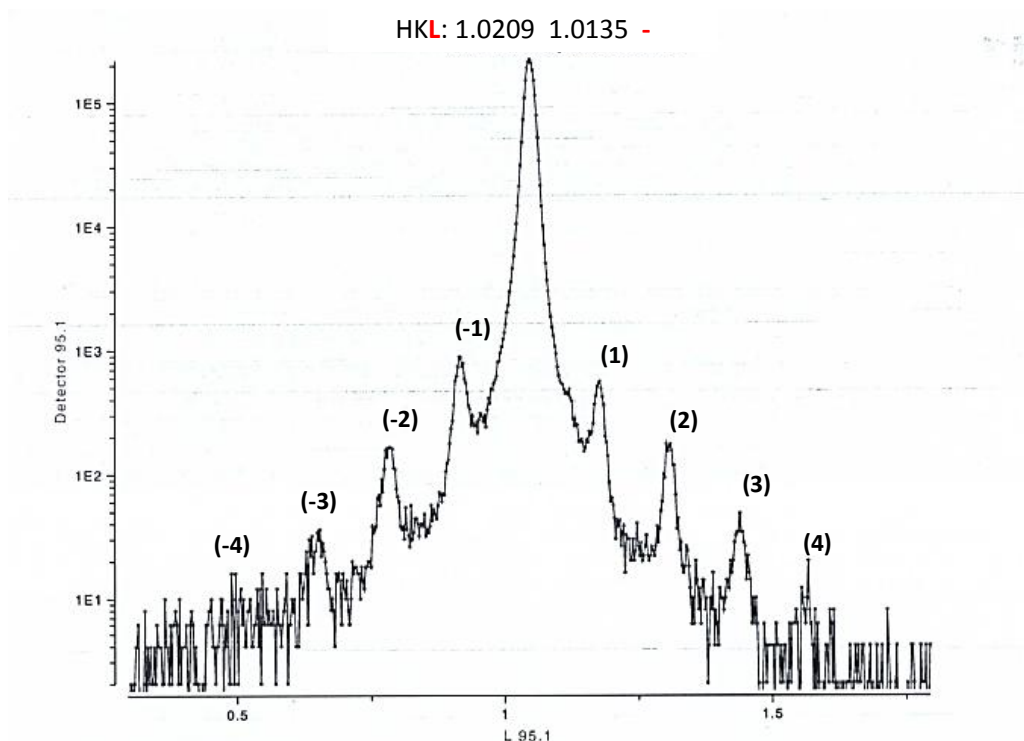


Figura 3.34. Difractograma del barrido en L para H, K fijos de la red recíproca para la muestra $[Ag_{16}/Co_1]_{x32}$.

De forma análoga el mismo barrido se realiza para la muestra $[Ag_{16}/Co_4]_{x8}$ cuyo difractograma está representado en la [Figura 3.35](#). El pico de la multicapa está situado en $L = 1.055$. En este caso se aprecia asimetría en el pico de la multicapa debido a la contribución de la cuasi-extinción del sustrato en la dirección $[111]$. Esto puede verse a partir de la [Figura 3.36](#) donde se realiza un barrido en L mayor para $H = 1$ y $K = 1$, con la presencia de ambas reflexiones tanto del sustrato (cuasi-extinción) y de la multicapa.

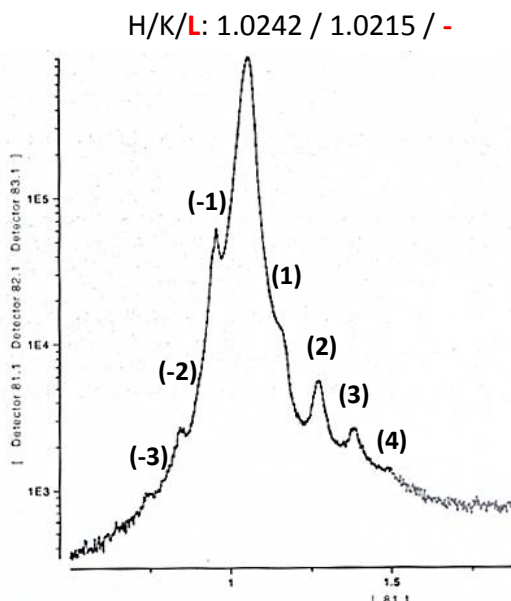


Figura 3.35. Difractograma alrededor de la dirección $[111]$ de la red recíproca barrido en L para H y K fijos de la muestra $[Ag_{16}/Co_4]x8$.

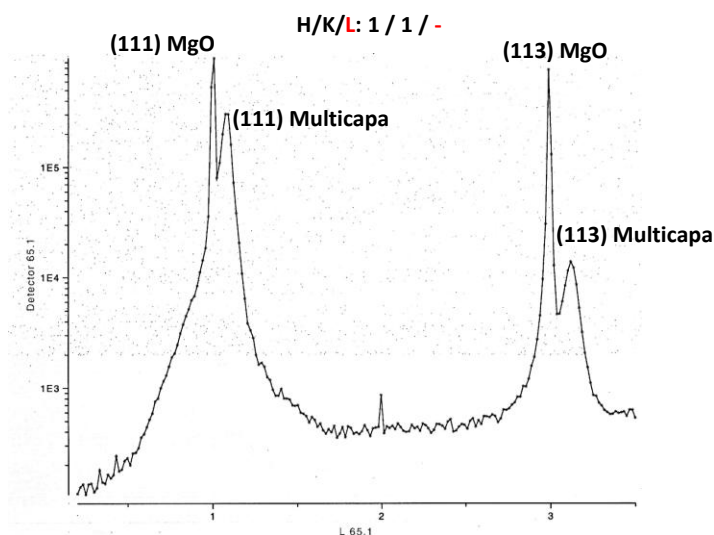


Figura 3.36. Difractograma alrededor de la dirección $[111]$ y $[113]$ de la red recíproca barrido en L para H y K fijos de la muestra $[Ag_{16}/Co_4]x8$.

Utilizando este mismo tipo de medidas se puede obtener un mapa K/L, añadiendo un barrido en K y dejando fijo H . La rutina de la medida se basa en fijar H , fijar K y realizar un barrido en L ; posteriormente se modifica K y se vuelve a realizar un barrido en L , de tal manera que al unir todos los difractogramas se obtiene el mapa. En la [Figura 3.37](#) está representado de manera esquemática el plano medido.

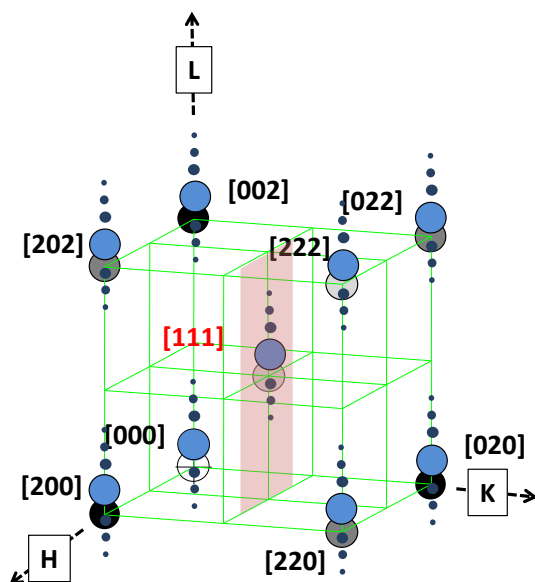


Figura 3.37. Esquema del barrido en K/L alrededor de la dirección $[111]$ de la red recíproca.

En la [Figura 3.39 a\)](#) está representado el mapa K/L de la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ alrededor de la dirección $[111]$ para un $H = 1.029$.

De manera similar en la [Figura 3.38](#) se representa otra medida del plano de la red recíproca pero variando además H. El barrido en L se realiza una vez modificado H y K hasta completar el plano representado en esta figura. En la [Figura 3.39 b\)](#) está representado el mapa H/K/L de la muestra $[\text{Ag}_8/\text{Co}_1]\times 32$.

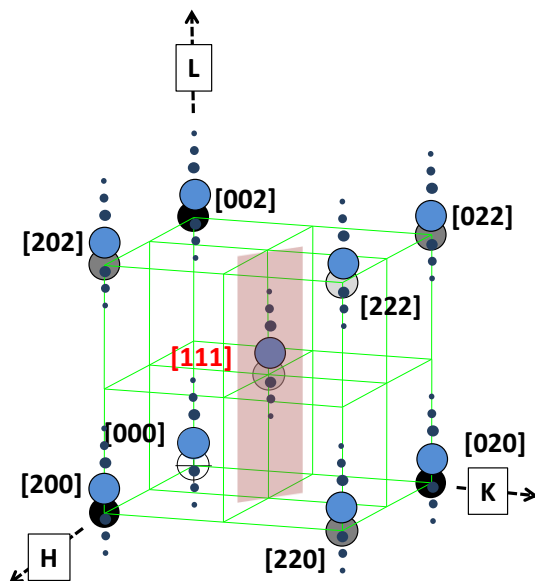


Figura 3.38. Esquema del barrido en H/K/L alrededor de la dirección $[111]$ de la red recíproca.

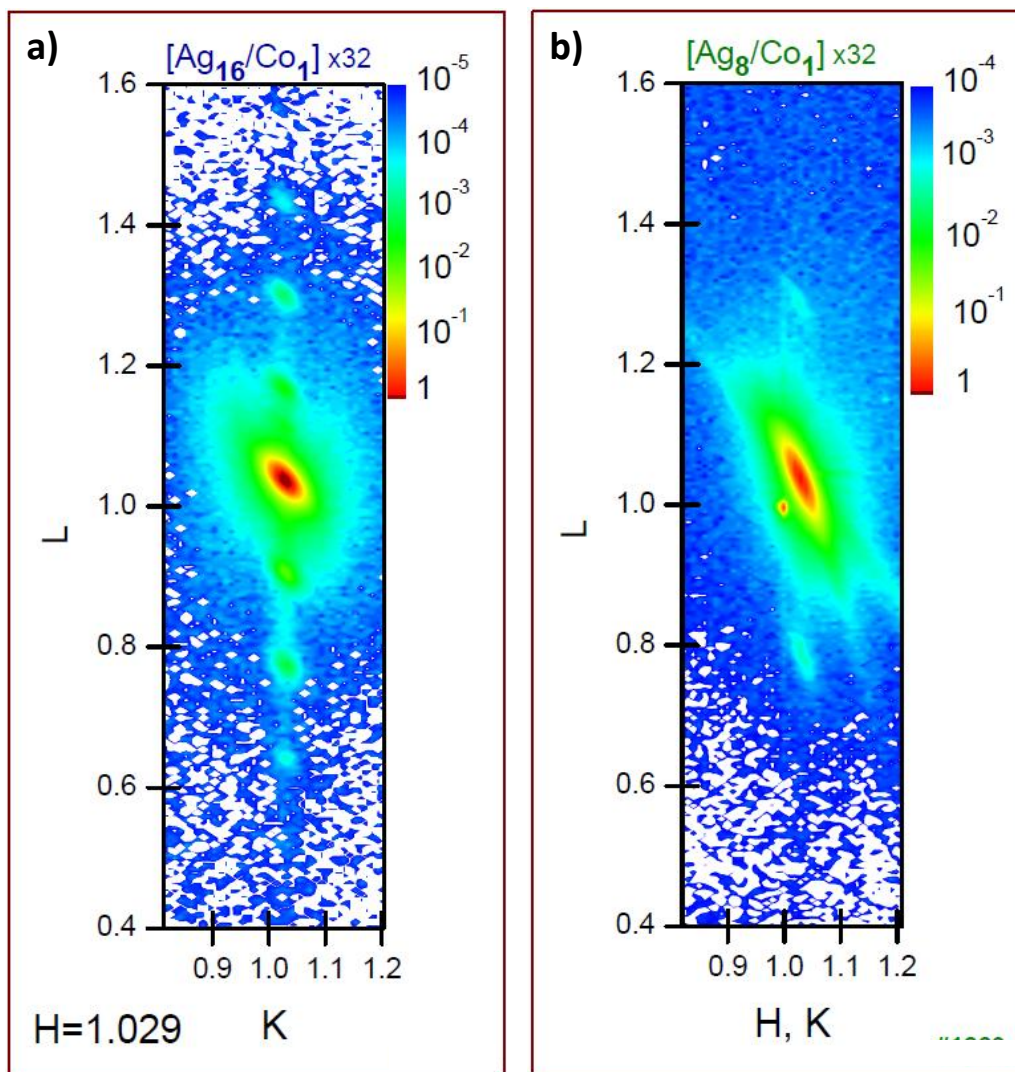


Figura 3.39. Mapa de del espacio reciproco alrededor de la dirección $[111]$ de las muestras: a). $[Ag_{16}/Co_1]x32$ y b) $[Ag_8/Co_1]x32$.

En ambos mapas de la red reciproca se observa de manera clara la reflexión (111) de la multicapa cristalina y los satélites debidos a la modulación de la superred. En el mapa de la [Figura 3.39 b\)](#) se aprecia el pico de la reflexión del sustrato (111) situado justamente en $H = 1$, $K = 1$ y $L = 1$.

3.3.3.6 STEM-EELS.

Se completa el estudio estructural, morfológico y químico con medidas de STEM-EELS realizadas en el equipo STEM-EELS Spectrum Imaging. FEI Titan Low Base en el LMA (Laboratorio de Microscopías Avanzadas) situado en el INA (Instituto de Nanociencia de Aragón) del departamento de Física de la Materia Condensada de la Universidad de Zaragoza & Fundación.

Las medidas se centran en ver la sección transversal de la multicapa. Las muestras analizadas son: $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$, $[\text{Ag}_8/\text{Co}_1]\times 32$ y $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_4]\times 8$. De cada una se obtiene una lamela de unos 50 nm de espesor obtenida mediante FIB (“*Focussed Ion Beam*”).

En la [Figura 3.40 a\)](#) se muestra una imagen de HAADF-STEM de la multicapa $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ donde se ve de manera clara las capas alternadas de Co y Ag; Co en tono oscuro y Ag en tono claro. En el panel b) la imagen de HAADF-STEM es un zoom de la misma muestra donde podemos apreciar el Co formando “*clusters*” con cierta forma esférica. Hay que tener presente que estamos observando una imagen transversal de espesor 50nm, de tal manera que en cada capa de Co tenemos una superposición de “*clusters*” y la imagen es una proyección de todas las contribuciones.

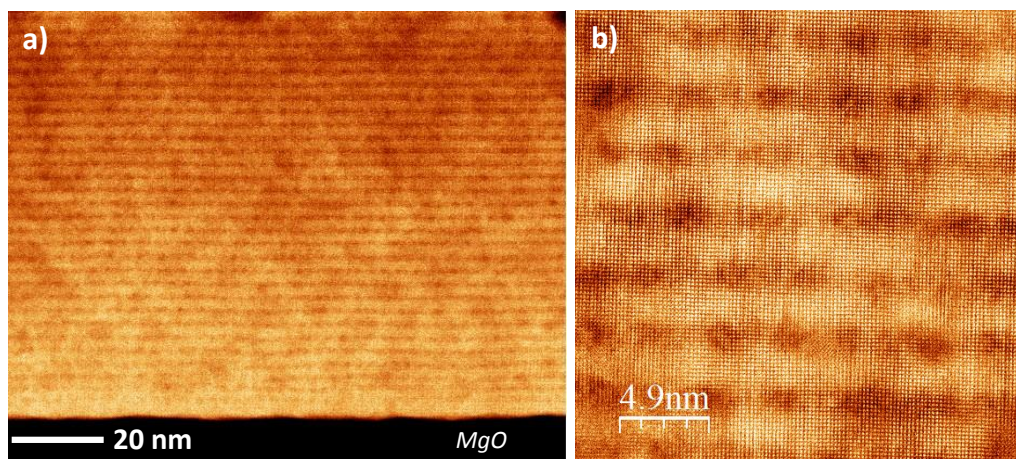


Figura 3.40. Imagen transversal HAADF-STEM de la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$: a) bajo aumento y b) alto aumento.

A partir de imágenes como la presentada en la [Figura 3.40 b\)](#) se puede analizar el tamaño de los “*clusters*” de Co, la distancia entre ellas y comprobar, tal y como se aprecia en la [Figura 3.41](#) para la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$, que hay dieciséis planos cristalinos de Ag, contando desde mitad de “*clusters*” de Co a mitad de “*clusters*” entre bicapas.

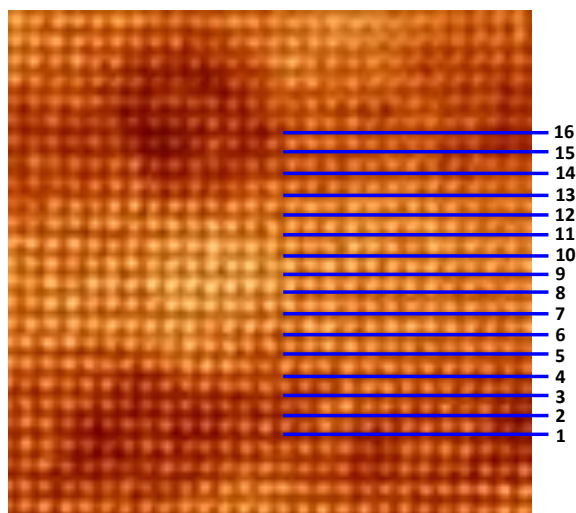


Figura 3.41. Zoom de la imagen de STEM de la [Figura 3.40 b](#)).

El estudio de la muestra se complementa con medidas de EELS, [Figura 3.42 b](#)). La imagen se realiza gracias a las dos imágenes de los paneles c) y d) de la [Figura 3.42](#) donde en cada una de ellas se identifica el borde del Co-L_{2,3} y el de la Ag-M_{4,5}. Finalmente se realiza la composición de ambas imágenes dando lugar a la imagen del panel b) de la [Figura 3.42](#) donde se ve en contraste rojo/verde de manera clara el Co, verde, y la Ag, rojo, en la muestra [Ag₁₆/Co₁]_{x32}.

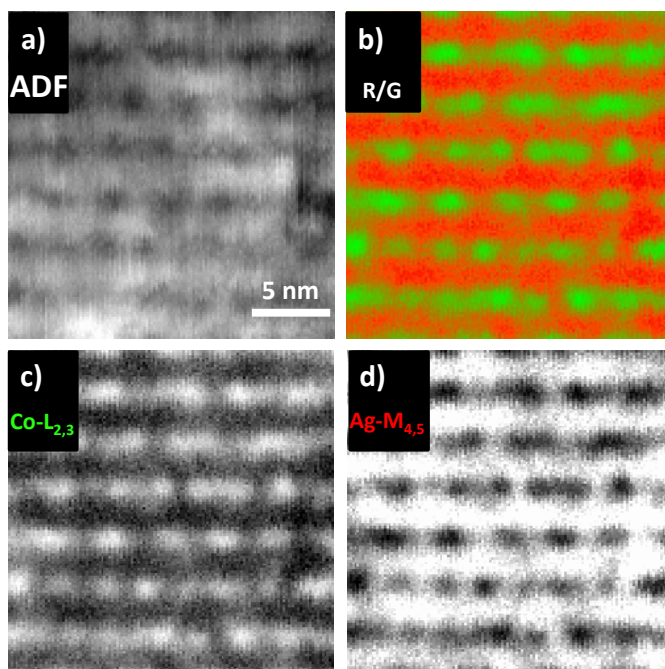


Figura 3.42. a) Imagen ADF, b) mapa Co/Ag en R/G, c) EELS del borde Co-L_{2,3} y d) EELS del borde Ag-M_{4,5} de la muestra [Ag₁₆/Co₁]_{x32}.

En la [Figura 3.43](#) se muestran imágenes de STEM para la muestra $[\text{Ag}_8/\text{Co}_1]\times 32$ (panel a) y $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_4]\times 8$ (panel b). Se aprecia en la muestra con 4 ML que los clusters prácticamente no se diferencian habiendo disminuido la distancia entre ellos.

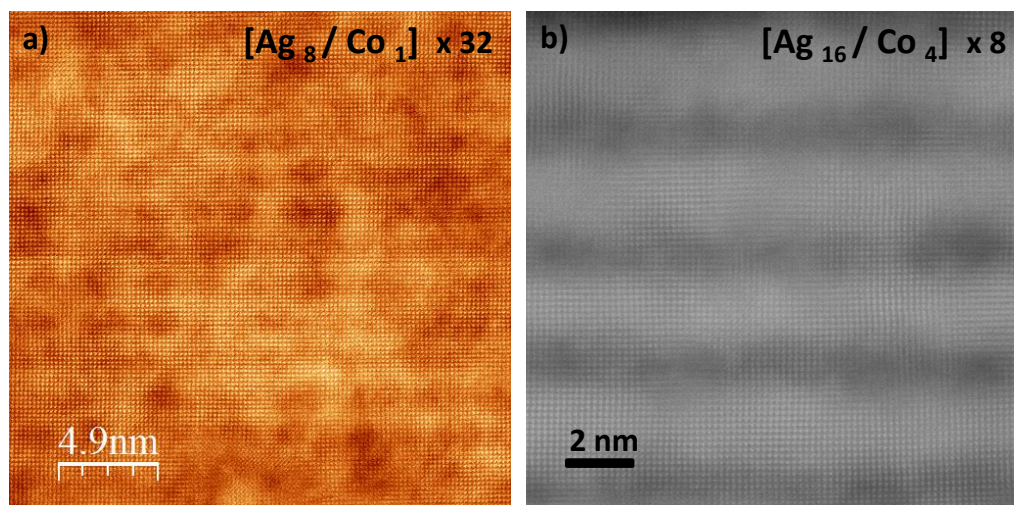


Figura 3.43. Imagen de STEM de las muestras: a) $[\text{Ag}_8/\text{Co}_1]\times 32$ y b) $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_4]\times 8$.

Al igual que en la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ se completa el estudio con medidas de EELS en ambas muestras de la [Figura 3.43](#). De este modo en la muestra $[\text{Ag}_8/\text{Co}_1]\times 32$, se mide ADF y EELS en la región marcada en el panel a) de la [Figura 3.44 a\)](#). A partir de la medida de EELS de los bordes Co-L_{3,2} ([Figura 3.44 d\)](#)) y Ag-M_{4,5} ([Figura 3.44 c\)](#)) se obtiene la imagen R/G (panel e)) donde se aprecian los “clusters” de Co, siendo el resultado similar al obtenido en la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$.

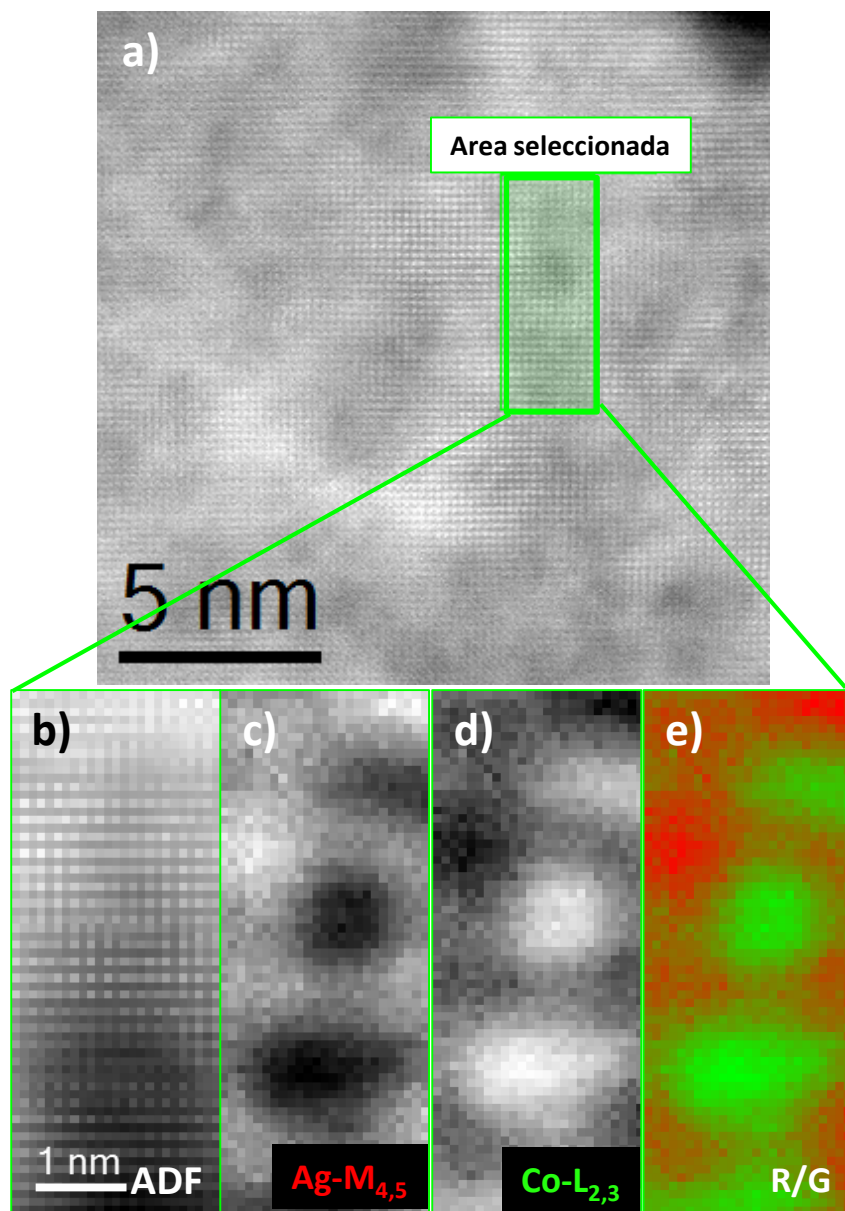


Figura 3.44. a) Imagen STEM, b) imagen ADF, c) EELS del borde de Ag-M_{4,5} d) EELS del borde de Co-L_{2,3} y e) mapa R/G de la muestra [Ag₈/Co₁]_{x32}.

En la [Figura 3.45](#) está representado el análisis del tamaño de los “clusters”, ajustándose a una función log-normal, dando como resultado un diámetro de 1.6 nm para la muestra [Ag₁₆/Co₁]_{x32} y de 1.4 nm para [Ag₈/Co₁]_{x32}, valor obtenido analizando imágenes similares a la de la [Figura 3.43 b](#)). Las distancias entre “clusters” son aproximadamente de 2 nm para ambas muestras.

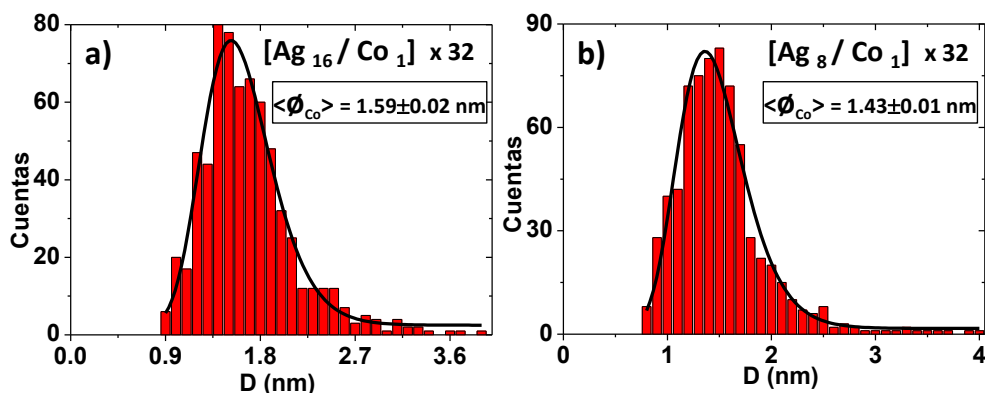


Figura 3.45. Ajustes log-normal del tamaño de los clusters para las muestras: a) $[Ag_{16}/Co_1] \times 32$ y b) $[Ag_8/Co_1] \times 32$

De igual manera se representa en la [Figura 3.46](#) las medidas de EELS y ADF para la muestra $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$. Confirmando al igual que en las anteriores la presencia de “clusters” de Co en este caso más grandes.

En todas las imágenes de EELS se aprecia algo de Co en la matriz de Ag.

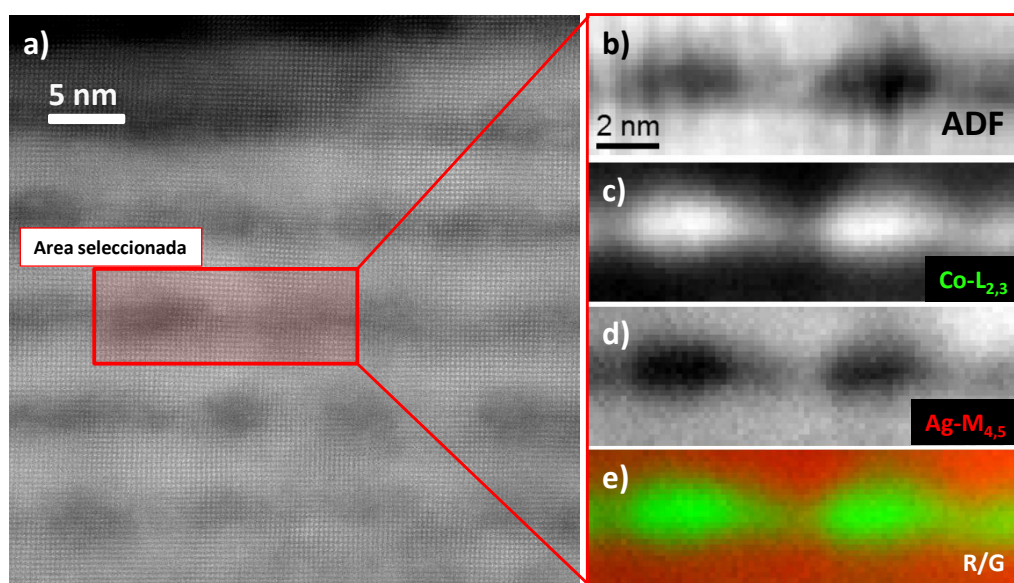


Figura 3.46. a) Imagen STEM, b) imagen ADF, c) EELS del borde de Co-L_{2,3}, d) EELS del borde de Ag-M_{4,5} y e) mapa R/G de la muestra $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$.

3.4 Conclusiones.

A lo largo de este capítulo se puede concluir que:

- ✓ las multicapas crecidas en el equipo no son policristalinas, con Ag y Co fcc (001). Destacando un crecimiento 3D para el Co mientras que la Ag suaviza la superficie siendo más plana cuanto mayor es la cantidad de Ag presente en la muestra.
- ✓ la configuración de las muestras de los espesores y periodos planteados coinciden con los resultados experimentales coincidiendo además los parámetros utilizados en los modelos teóricos con los parámetros experimentales.
- ✓ las multicapas no presentan mosaicidad ni tensiones.
- ✓ el apilamiento de las muestras está perfectamente diferenciado y el crecimiento de Co es en “clusters” de aproximadamente 1.5 nm de diámetro que coalescen según aumenta la cantidad de Co.

Referencias:

- ¹ S ARAKI, K YASUI, and Y NARUMIYA, Journal of the Physical Society of Japan **60** (9), 2827 (1991).
- ² S. Araki, J. Appl. Phys. **73** (8), 3910 (1993).
- ³ W. P. Pratt, S. F. Lee, J. M. Slaughter, R. Loloee, P. A. Schroeder, and J. Bass, Physical Review Letters **66** (23), 3060 (1991).
- ⁴ R. Loloee, P. A. Schroeder, W. P. Pratt, J. Bass, and A. Fert, Physica B **204** (1-4), 274 (1995).
- ⁵ K. Sakai and T. Kingetsu, Journal of Crystal Growth **126** (2-3), 184 (1993).
- ⁶ T. Kingetsu and K. Sakai, J. Appl. Phys. **73** (11), 7622 (1993).
- ⁷ T KINGETSU and K SAKAI, Physical Review B **48** (6), 4140 (1993).
- ⁸ EAM Vanalphen and WJM Dejonge, Physical Review B **51** (13), 8182 (1995).
- ⁹ G. N. Kakazei, P. P. Martin, A. Ruiz, M. Varela, M. Alonso, E. Paz, F. J. Palomares, F. Cebollada, R. M. Rubinger, M. C. Carmo, and N. A. Sobolev, J. Appl. Phys. **103** (7), 3 (2008).
- ¹⁰ A Ulyanenko, Applied Surface Science **253** (1), 106 (2006).

Capítulo 4: Propiedades magnéticas.

Capítulo 4: Propiedades magnéticas.

En base a los resultados presentados a lo largo del capítulo 3, que confirman que el Co no crece bidimensionalmente sino en estructuras 3D que evolucionan a estructuras mayores según aumenta la concentración de Co por periodo, el sistema se considera granular desde el punto de vista morfológico. En base a esto en el primer apartado de este capítulo se presenta una introducción del comportamiento magnético de este tipo de sistemas.

A partir de ésta introducción realizada en el apartado 4.1, se presentan, analizan y discuten los resultados más relevantes de la caracterización magnética, y se establecen las conclusiones correspondientes en los sucesivos apartados. En capítulos posteriores (5 y 6) se analizan los comportamientos más específicos de nuestras muestras. El comportamiento magnético de las multicapas se ha estudiado fundamentalmente mediante magnetometría de muestra vibrante (VSM), técnica descrita en el apartado 2.3.6, y en ciertas muestras se han realizado medidas adicionales usando un magnetómetro de interferencia cuántica superconductora (SQUID) y un susceptómetro AC (PPMS).

4.1. Sistemas granulares.

Las dimensiones reducidas de las partículas, junto con las nanoestructuras formadas, hacen que los sistemas granulares presenten una rica variedad de propiedades físicas interesantes, que además de su relevancia tecnológica forman un conjunto único para estudiar diversos problemas interesantes en la física de estado sólido. Ejemplos son el superparamagnetismo,^{1,2,3} el vidrio de espin en estructuras nucleo-corteza (“*core-shell*”),^{4,5} la cinética de nucleación y crecimiento,⁶ “exchange bias”,^{7,8,9} etc. Además, el interés por estos sistemas se ha reforzado con el descubrimiento de la magnetoresistencia gigante (GMR) en estructuras crecidas en capas de manera artificial,¹⁰ la magneto resistencia túnel (TMR)¹¹ o el efecto Hall gigante (GHE).¹²

Los intentos para distribuir partículas de material magnético en metales se lleva haciendo desde los años treinta.^{13,14,15} El primer modelo para partículas de tamaño nanométrico fue realizado por Kittel en 1946.¹⁶ Inicialmente el modelo consideraba que el momento magnético seguía la ley de Arrhenius, con un tiempo de relajación característico τ que fue determinada por Néel en 1949^{17,18} considerando que cada nanopartícula estaba formada por espines alineados rígidamente que rotaban de manera coherente durante la inversión de la magnetización, considerando el caso de anisotropía uniaxial cuando la energía de la barrera es mucho mayor que la energía térmica del sistema. Teniendo en cuenta la similitud con el sistema de giróscopo se obtiene un

orden de magnitud para τ de 10^{-10} s, que está en concordancia con los datos experimentales.

Cuando el tamaño de la partícula compuesta por átomos magnéticos es suficientemente pequeña, la energía necesaria para dividirla en dominios magnéticos es superior a la energía necesaria para que permanezca un solo dominio.¹⁹ Las propiedades magnéticas de estos monodominios son estudiadas por la llamada teoría superparamagnética (Bean y Livingston)²⁰ donde lo primero a considerar es que todos los momentos magnéticos de la partícula rotan de manera coherente de tal forma que el momento magnético de la red puede ser representado por un único vector clásico cuyo momento magnético se expresa $\mu = \mu_{\text{at}} N$, donde μ_{at} es el momento magnético atómico y N el número de átomos magnéticos que componen la partícula. Considerando la aproximación más simple que es asumir una constante de anisotropía efectiva uniaxial K , que conduce a una barrera de energía del vector de magnetización que es proporcional a KV , donde V es el volumen de la nanopartícula. La energía magnética de una partícula monodominio con anisotropía uniaxial se puede expresar:

$$E_B = KV(\sin \theta)^2 - \mu H \cos(\alpha - \theta) \quad (4.1)$$

, donde, tal y como está representado en la en la Figura 4.1 panel a), $\theta(\alpha)$ es el ángulo entre el momento magnético de la partícula y el eje fácil, KV la barrera de energía que separa ambos estados de equilibrio para un valor cero de campo aplicado y H el campo aplicado. La partícula puede quedarse en cualquiera de los dos estados en ausencia de una perturbación externa.

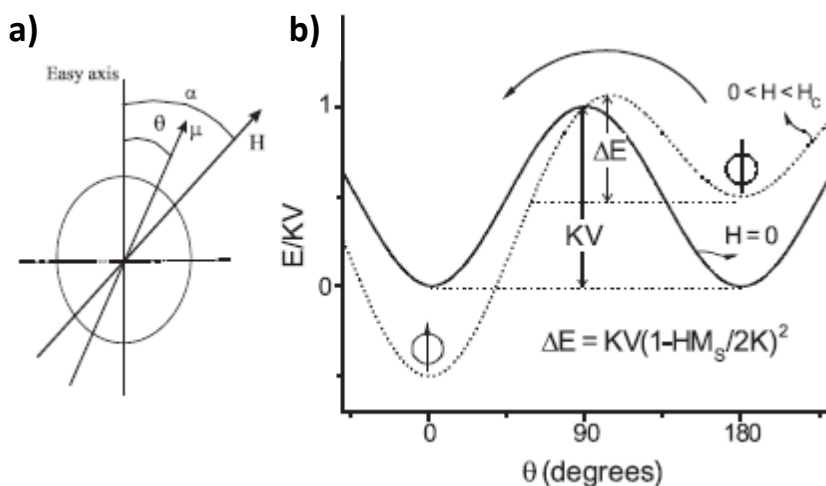


Figura 4.1. a) Definición del sistema de ejes para nanopartículas. b) Dependencia angular de la barrera de energía para un campo aplicado nulo (línea continua) y para un campo aplicado con un valor menor que el campo coercitivo (línea punteada).²¹

La relajación de la magnetización de estas partículas se puede describir por una ley tipo Arrhenius:

$$M(t) = M_0 \exp(-t/\tau) \quad (4.2)$$

, donde M_0 es la magnetización inicial y τ el tiempo característico de relajación. Ese tiempo de relajación es función de la barrera de energía y la temperatura:

$$\tau = \tau_0 \exp(E_B/k_B T) = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (4.3)$$

, donde k_B es la constante de Boltzmann y τ_0 es inversamente proporcional a la frecuencia de intento de salto del momento de la partícula magnética entre las direcciones opuestas en el eje fácil de magnetización. Los valores de τ_0 se pueden calcular teóricamente y determinar experimentalmente^{17,18,19,22} situándose estos valores en el rango de $10^{-9} - 10^{-10}$ s. Cuando se aplica el campo magnético, el total de la energía de la barrera está dado por la [ecuación 4.1](#), la ley de Arrhenius tiene una energía de berrera menor que KV tal como se ve en la [Figura 4.1](#) panel b).

En los sistemas granulares el comportamiento magnético depende fuertemente del tiempo de medida τ_m (ventana de tiempo) empleada en la técnica utilizada con respecto al tiempo de relajación intrínseco del sistema τ , asociado a la barrera de energía. La ventana de tiempo varía dependiendo de la técnica, desde valores grandes (ticipamente 100 s) a muy pequeños como en el caso de la espectroscopia Mössbauer (10^{-8} s). Si $\tau_m \gg \tau$ la relajación es más rápida que la medida de la dirección de la magnetización en esa ventana de tiempo de tal manera que el sistema alcanza un equilibrio termodinámico y las nanopartículas se consideran que están en un régimen superparamagnetico. Si por el contrario $\tau \gg \tau_m$ la relajación del sistema se produce muy lentamente y se pueden observar propiedades cuasi-estáticas como en los sistemas con un orden magnético. En este caso las nanopartículas se encuentran en el régimen llamado bloqueado. La temperatura que divide ambos regímenes es la llamada temperatura de bloqueo (T_B) y depende de τ_m (definimos $\tau = \tau_m$). Esta temperatura característica está asociada a la energía de la barrera y por esa razón es mayor cuanto mayor es el tamaño de la partícula.

Se puede definir un volumen critico (V_{crit}) para una cierta temperatura (T_0) a partir de la [ecuación 4.3](#) donde la ventana de tiempo de medida $\tau_m = \tau$:

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{KV_{\text{crit}}}{k_B T_0} = \begin{cases} \ln 10^2 \\ \dots \\ \ln 10^{-8} \end{cases} \quad (4.4)$$

Por tanto, para $\tau_m = 100$ s que es un tiempo típico de los magnetómetros convencionales) se obtiene:

$$V_{\text{crit}} \approx 25k_B T/K \quad (4.5)$$

Por otro lado para un tiempo dado ($\tau_m = 100$ s) y un cierto volumen $V = V_0$ es posible obtener la T_B :

$$T_B \approx KV_0/25k_B \quad (4.6)$$

El volumen crítico en sistemas superparamagneticos es directamente proporcional a T , es decir, a mas alta temperatura implica un volumen critico más alto, esto implica que todas las partículas cuyo volumen es inferior están en el régimen superparamagnetico, es decir si tenemos una distribución de tamaños al ir elevando la temperatura cada vez mas partículas van entrando en el régimen superparamagnetico. Esto dará lugar a distribución de temperaturas de bloqueo. Estos resultados estan resumidos en la [Figura 4.2](#), donde se muestra la dependencia con la temperatura del tiempo de relajación τ para partículas esféricas de Co con un diámetro de 76 Å. También se puede ver en la figura la dependencia del diámetro crítico D_p , obtenido a partir del V_{crit} . A partir de esta grafica fijando un diámetro de partícula de 76 Å, siguiendo el comportamiento de τ con la temperatura dado por la [ecuación 4.4](#). Se verifica entonces que el punto donde τ es igual a 100 s corresponde a una temperatura de 300 K, siendo esta la temperatura de bloqueo. Por otro lado, fijando la temperatura en 300 K se puede obtener D_p ($D_p = [6V_{\text{crit}}/\pi]^{1/3}$) en función de la temperatura, y verificar que su diámetro critico es de 76 Å. Existe claramente una transición no de fase entre el comportamiento estable, bloqueado y el comportamiento superparamagnético.

Para altas temperaturas o partículas extremadamente pequeñas, el tiempo característico τ de relajación térmica resulta ser mucho menor que cualquier tiempo característico utilizado en los equipos de medición, y por lo tanto el momento magnético puede “saltar” de un pozo de potencial al otro varias veces durante la medición y el sistema se encontrara en el régimen superparamagnetico. Por otro lado, cuando la temperatura es suficientemente baja, la escala temporal τ se vuelve muy grande, mucho mayor que cualquier tiempo de observación, y por tanto los momentos

magnéticos permanecen “congelados”, sin poder explorar nuevos estados (la activación térmica no es suficiente para superar la barrera de energía) con lo que el estado magnético que se mide depende de la historia previa del sistema.

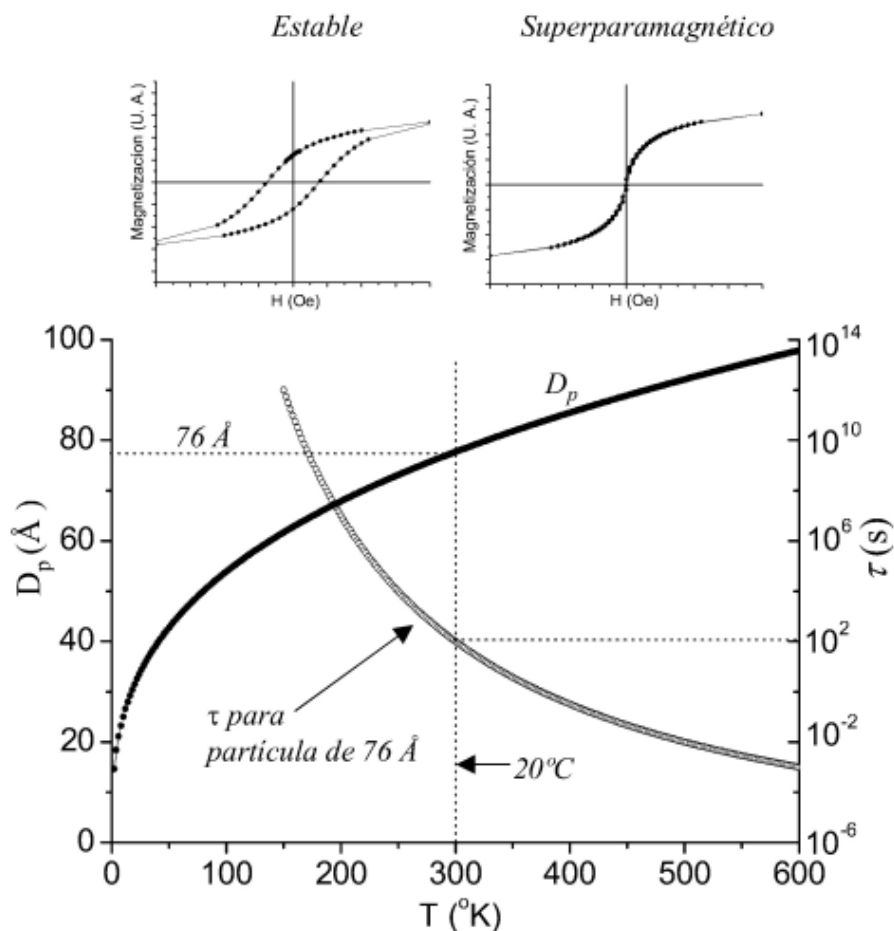


Figura 4.2. Superposición de la variación del tiempo de relajación con la temperatura para una barrera de energía fija ($K V$) y el comportamiento del diámetro crítico con la temperatura.¹⁹

En sistemas diluidos, donde la concentración de nanopartículas es pequeña, la ecuación 4.6 coincide con los resultados experimentales. A pesar de esto las soluciones exactas al problema solo existen en los casos límite: $T = 0 \text{ K}$ donde el sistema está completamente bloqueado o cuando $T \gg T_B$ donde el sistema es superparamagnético en su totalidad. El aumento en la concentración de nanopartículas disminuye la distancia entre ellas y aumenta las interacciones complicando el problema.

La susceptibilidad inicial de una partícula monodominio con volumen V , anisotropía uniaxial K y magnetización de saturación M_S vendrá dada por:

$T > T_B$: la partícula es superparamagnética y la magnetización de la partícula está dada por la función de Langevin:

$$\zeta\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) = \coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} = \frac{M}{M_0} \quad (4.7)$$

, donde ζ es la función de Langevin y μ el momento magnético. Para campos magnéticos bajos o altas temperaturas ($a = \mu H / k_B T$), es decir $a \rightarrow 0$, la función de Langevin se puede desarrollar en serie de potencias y ζ se aproxima a una recta con pendiente $a/3$.

De esta manera la magnetización de la partícula queda:

$$M(H, T) = \frac{N \mu^2 H}{3 k_B T} \quad (4.8)$$

, y la susceptibilidad inicial para la partícula superparamagnética $\chi_{sp} = M/H$ estará dada, considerando $\mu = M_S V$ el momento magnético de la partícula y $N = 1/V$ el número de partículas por unidad de volumen, por:

$$\chi_{sp} = \frac{M_S^2 V}{3 k_B T} \quad (4.9)$$

, que es la llamada ley de Curie.

$T < T_B$: la partícula está bloqueada y su magnetización se orienta de forma que se minimiza la energía libre. Cuando es aplicado un pequeño campo H , que forma un ángulo α con la dirección de magnetización fácil, tenemos la siguiente expresión para la energía libre:

$$E = K(\sin \theta)^2 - M_S H \cos(\alpha - \theta) \quad (4.10)$$

, siendo θ el ángulo entre M_S y la dirección anisótropa uniaxial. La susceptibilidad inicial de la partícula, considerando el promedio de las orientaciones posibles entre el campo aplicado y la dirección de magnetización fácil, está dada por:

$$\chi_{bl} = \frac{2 M_S}{3 H_{an}} \quad (4.11)$$

, siendo H_{an} el campo de anisotropía de la partícula $H_{an} = 2K/M_S$. La susceptibilidad queda:

$$\chi_{bl} = \frac{M_S^2}{3K} \quad (4.12)$$

4.2 Análisis general.

En este apartado se presenta en primer lugar la dependencia térmica de la histéresis bajo campos magnéticos saturantes para multicapas con distinta composición nominal, describiendo después la fenomenología de la dependencia térmica de la imanación medida bajo campos reducidos, y su correlación con el orden magnético en las muestras.

Los resultados se muestran considerando la composición nominal de las multicapas. Al mostrarlos así, además de ordenar éstas en varias series, según la cantidad nominal del metal magnético (Co) y del espaciador (Ag) por periodo, también se han ordenado como una única serie en función de la concentración nominal de Co (" X_{Co} "), definida como:

$$X_{Co} = [n/(n + m)] \quad (4.13)$$

, siendo n (o m) el número de monocapas atómicas de Co (o Ag) por periodo.

4.2.1 Dependencia térmica de la histéresis bajo campos magnéticos saturantes.

Todas las medidas de los ciclos de histéresis se han llevado a cabo con VSM. Para analizar la dependencia térmica de la histéresis se han realizado medidas de distintos tipos en un amplio rango de temperaturas, modificando el valor máximo y/o la dirección del campo magnético aplicado, así como las condiciones de variación del campo y la temperatura.

Las primeras medidas de histéresis realizadas en todas las muestras aplican el campo en el plano de los depósitos, paralelo a las direcciones [100] o [010] del sustrato, con un valor máximo de 6 kOe y un ritmo de variación constante de 1 kOe/min. Los ciclos han sido medidos a catorce temperaturas (T) distintas, entre 5 K y 290 K, con intervalos que varían entre 5 K y 40 K dependiendo del rango de T (intervalos menores a T más bajas). El cambio de una a otra temperatura tras cada ciclo se realiza sin restricciones especiales. Una vez realizado el centrado inicial de la muestra a temperatura ambiente (RT-*"room temperature"*), se baja hasta 5 K sin campo aplicado; tras la medida del ciclo a 5 K, se sube a 10 K sin campo aplicado y se mide el correspondiente ciclo, y así sucesivamente hasta 290 K. A estas condiciones de medida las denominaremos *"caracterización genérica"*.

En cada ciclo de histéresis medido está reflejado no solo la señal magnética debida al material con momento magnético ordenado, Co, sino a la muestra completa, tanto el sustrato MgO como la Ag y el portamuestras, señales, en principio, diamagnéticas y

deben ser sustraídas para un correcto análisis e interpretación de los ciclos ya que sus propiedades magnéticas están originadas por el Co. A continuación se detalla de manera breve la metodología utilizada en el tratamiento de los ciclos de histéresis.

En la [Figura 4.3](#) panel a y b están representados los ciclos de histéresis de dos muestras medidas en las condiciones de “*caracterización genérica*” sin realizar ningún tratamiento, donde se aprecia la contribución diamagnética. La muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ tiene una X_{Co} pequeña (0.059) mientras que la muestra $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]\times 8$ tiene un valor alto (0.5) situando ambas muestras en los extremos de la serie total de muestras analizadas en esta tesis.

Para eliminar la contribución diamagnética se puede empezar analizando y eliminando el material más masivo que es el porta-muestras, seguir con el sustrato de MgO y acabar con la contribución de la Ag.

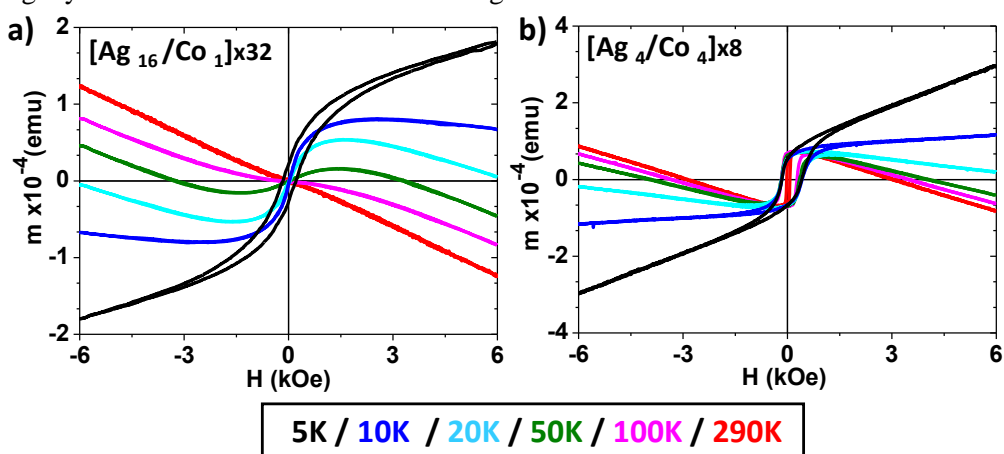


Figura 4.3. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas sin realizar ningún tratamiento, de las muestras: a). $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ y b) $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]\times 8$.

Al evaluar la contribución del porta-muestras se obtiene un valor del momento magnético a 5K aplicando un campo de 6 kOe con dos órdenes de magnitud (2×10^{-6} emu) por debajo del momento analizado para cualquiera de las muestras. Teniendo en cuenta esto la señal diamagnética del porta-muestras es despreciable.

En segundo lugar se evalúa el sustrato de MgO. Para eliminar la contribución del MgO se miden ciclos de una muestra de MgO a cada temperatura. Hay que tener en cuenta que el sustrato es tratado antes de crecer la multicapa (bombardeo con Ar^+ y calentamiento) produciendo cambios en el comportamiento magnético sobre todo a baja temperatura (10 K y 5 K) donde el sustrato deja de ser un material diamagnético y se comporta como un material paramagnético tal y como queda reflejado en el panel b) de la [Figura 4.4](#) en contraste con el panel a) donde el MgO no ha sido tratado.²³ Siendo

lineal el comportamiento del sustrato en todo el rango del campo magnético analizado, eliminamos su contribución en cada muestra calculando la pendiente del sustrato a cada temperatura y restándola al ciclo de histéresis correspondiente de la muestra, previamente normalizando los ciclos por unidad de masa de la muestra (emu/g). El resultado queda reflejado en la Figura 4.4 en el panel c) y d) para las mismas muestras representadas en la Figura 4.3. Ambas muestras continúan, tras la eliminación de la señal diamagnética del MgO, presentado señal diamagnética.

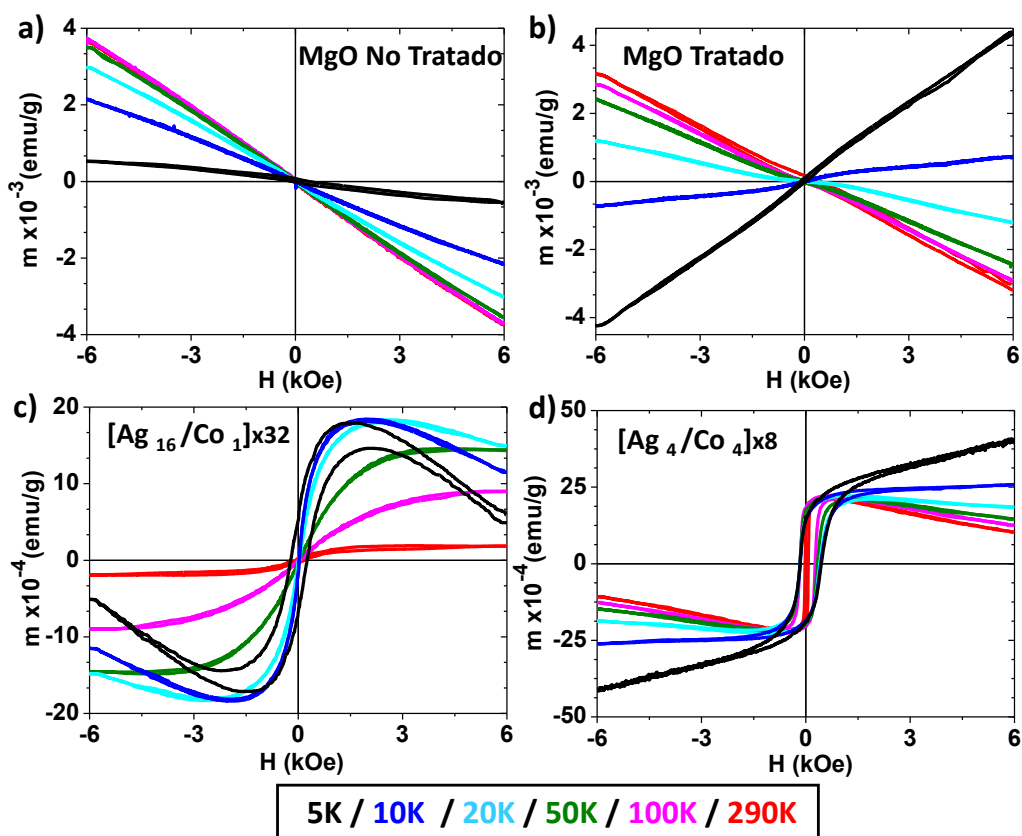


Figura 4.4. Ciclos a diferentes temperaturas: a) del sustrato MgO sin tratar, b) del sustrato MgO tratado (bombardeo Ar^+ y calentamiento), c) de la muestra $[Ag_{16}/Co_1] \times 32$ y d) de la muestra $[Ag_4/Co_4] \times 8$ eliminando la componente diamagnética del MgO tratado.

A partir de este resultado se analiza y elimina la contribución debida a la Ag. Para esto se miden los ciclos de dos muestras con espesores de 353 nm de Ag monocristalina sobre MgO y otra con un espesor de 1289 nm de Ag monocristalina sobre MgO. Tras normalizar a la masa ambos ciclos se elimina la contribución del MgO de la misma manera que la utilizada en la Figura 4.4 panel c) y d). El resultado está reflejado para la muestra con 353 nm de Ag en la Figura 4.5 a). Se comprueba, a partir de la figura, que el comportamiento magnético de la Ag es lineal hasta 6 kOe. A partir

de estos ciclos y ya que cada muestra tiene un espesor diferente de Ag, suponemos que la variación de la pendiente de cada ciclo es lineal con el espesor, siguiendo la ecuación lineal marcada por los dos valores de pendiente obtenidos en cada T en las muestras con 353 nm y 1289 nm de Ag. El resultado está reflejado en la Figura 4.5 b) y c) para las mismas muestras de la Figura 4.4 c) y d).

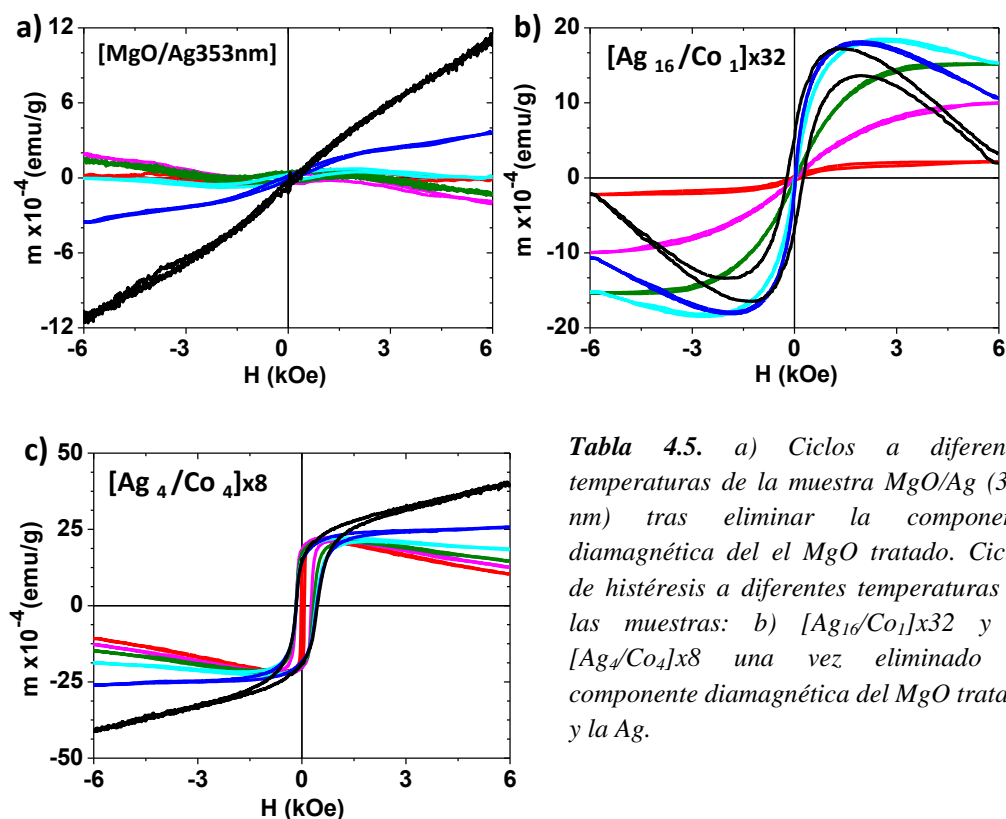


Tabla 4.5. a) Ciclos a diferentes temperaturas de la muestra MgO/Ag (353 nm) tras eliminar la componente diamagnética del el MgO tratado. Ciclos de histéresis a diferentes temperaturas de las muestras: b) $[Ag_{16}/Co_1] \times 32$ y c) $[Ag_4/Co_4] \times 8$ una vez eliminado la componente diamagnética del MgO tratado y la Ag.

En las muestras de la Figura 4.5 b) y c) aún queda contribución diamagnética en varias temperaturas. El método no es efectivo al menos para esas temperaturas. Por otro lado ya que el MgO hasta 6 kOe su comportamiento es lineal y los ciclos de las muestras están cerrados para el campo máximo aplicado podemos forzar la saturación. Esto es lo se aplica a los diferentes ciclos mostrados a lo largo de la tesis.

En la Figura 4.6 se presentan ciclos de histéresis de cuatro muestras, medidos en las condiciones de “caracterización genérica” antes descrita. Las muestras corresponden a multicapas con valores del espesor nominal de Co por periodo de 1 y 4 monocapas atómicas (ML), abarcando un rango significativo de valores de X_{Co} , (crecientes desde el panel a) al d)), y que ilustran varios comportamientos representativos del conjunto de muestras analizadas en la tesis. Con el objetivo de comparar entre las diferentes

muestras, es necesario normalizar estas medidas. El parámetro utilizado para normalizar es el volumen nominal de Co por muestra, representándose en cada gráfica como m^* (arb. unit) que está representado en el eje de ordenadas.

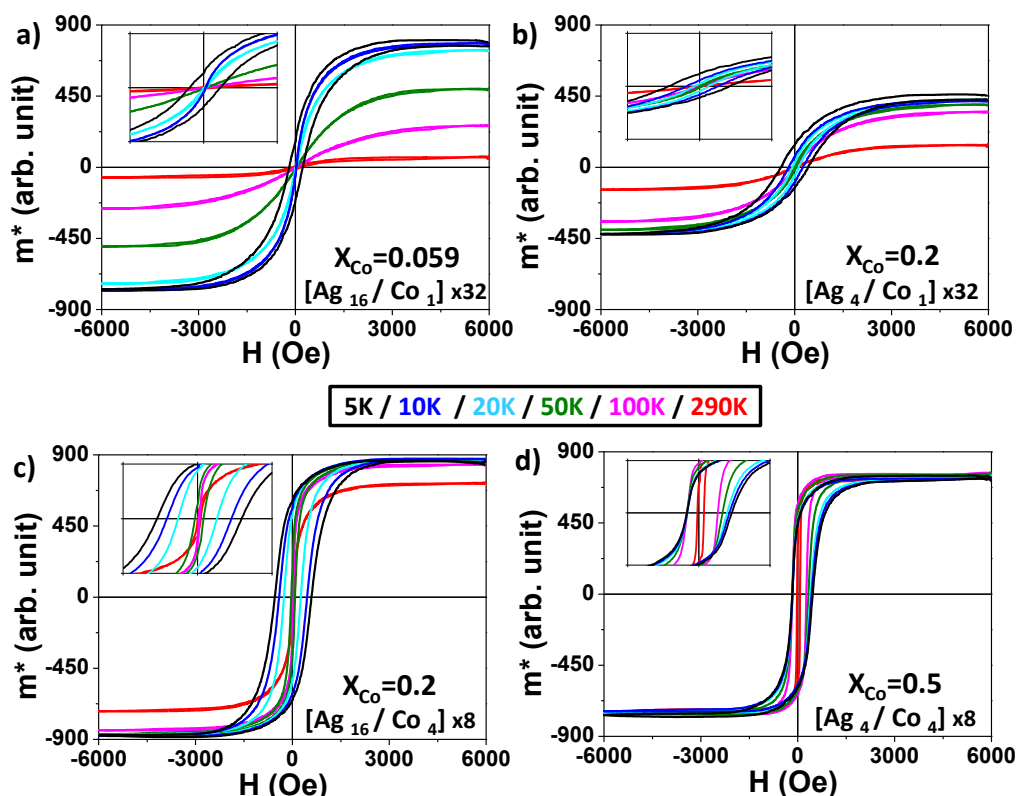


Figura 4.6. Ciclos de histéresis a varias temperaturas en las multicapas: a) $[Ag_{16}/Co_1] \times 32$, b) $[Ag_4/Co_1] \times 32$, c) $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ y d) $[Ag_4/Co_4] \times 8$, aplicando un campo máximo de 6 kOe en el plano de los depósitos, paralelo a las direcciones $[100]$ o $[010]$ del MgO. En cada “inset” puede verse una ampliación de la región central de los ciclos siendo el rango en H : 1000 (Oe) a 1000 (Oe) y m^* : 500 (arb.unit) a -500 (arb. unit) común en todos ellos.

Algunos resultados que merece la pena destacar respecto a la [Figura 4.6](#) son:

La imanación medida con un campo de 6 kOe de la muestra con menor X_{Co} ($[Ag_{16}/Co_1] \times 32$), presenta una elevada variación con la temperatura, siendo el valor de m^* a 5 K unas 10 veces superior al de 290 K ([Figura 4.6 a](#)). La variación de m^* a 6 kOe disminuye gradualmente con el aumento de X_{Co} y el contenido de Co por periodo, hasta llegar a la situación del panel d); en este último caso, como ocurre en el material masivo (Co bulk), la variación de m^* a 6 kOe con T es muy reducida, siendo el valor de m^* a 5K prácticamente igual (superior apenas en un 0.3%) al de 290 K ([Figura 4.6 d](#)).

En la muestra con menor X_{Co} (multicapa $[Ag_{16}/Co_1]x32$) sólo se observa histéresis a muy baja temperatura (5 K), **Figura 4.6 a**. El intervalo de T en que los ciclos presentan histéresis aumenta progresivamente con X_{Co} y el espesor de Co por periodo; de hecho, los ciclos de los dos paneles inferiores (**Figura 4.6 c y d**); multicapas $[Ag_{16}/Co_4]x8$ y $[Ag_4/Co_4]x8$ exhiben ya coercitividad (H_c) distinta de cero a 290 K. Además en la muestra de mayor X_{Co} (**Figura 4.6 d**) se detecta un desplazamiento en los ciclos de histéresis a bajas temperaturas.

Los ciclos de las muestras de **Figura 4.6** con menores valores de X_{Co} (multicapas $[Ag_{16}/Co_1]x32$ y $[Ag_4/Co_1]x32$; paneles a y b, respectivamente) no presentan histéresis apreciable por encima de cierta T , dependiente de la muestra, que denominaremos T^* . Se diferencian dos órdenes magnéticos diferentes. En ese intervalo de temperaturas ($T > T^*$) la magnetización crece a bajos campos de manera lineal y presenta ausencia de saturación, tal como puede verse en detalle en la **Figura 4.7** (paneles a y b); al aumentar la temperatura, aumenta en general el intervalo de campos en que resulta válida la aproximación lineal. Para temperaturas suficientemente bajas ($T \leq T^*$), ambas muestras presentan histéresis, con valores de remanencia y coercitividad distintos de cero y que aumentan al bajar la temperatura (**Figura 4.7 c y d**).

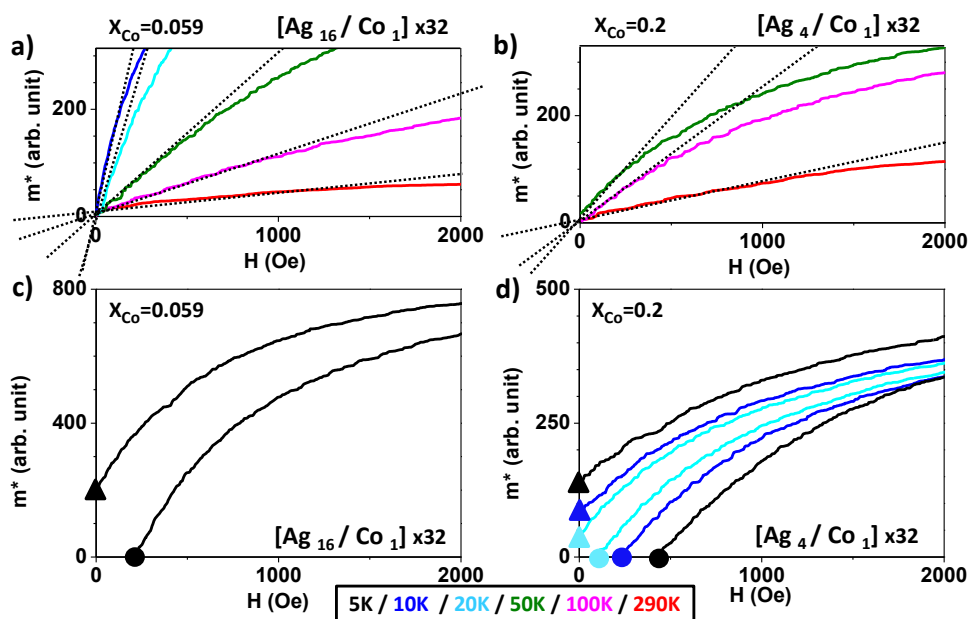


Figura 4.7. Detalle de los ciclos de histéresis de **Figura 4.6 a y 4.6 b**, mostrando sólo la parte de campos $0 \leq H \leq 2$ kOe. Paneles superiores (a, b): ciclos sin histéresis apreciable, incluyendo ajuste lineal a bajo campo. Paneles inferiores (c, d): ciclos con histéresis, señalando valores de remanencia (triángulos) y coercitividad (círculos). Los paneles de la izquierda (a y c) corresponden a la multicapa $[Ag_{16}/Co_1]x32$; los de la derecha (b y d) a la multicapa $[Ag_4/Co_1]x32$.

También se realizan medidas a alto campo, hasta 60 kOe, en el plano de la muestra, paralelo a las direcciones [100] o [010] del sustrato, con un ritmo de variación del campo de 6 kOe/min. En la **Figura 4.8** a, están representados los ciclos para la muestra $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]\times 8$. Para campos de 60 kOe el MgO no tiene un comportamiento lineal con el campo tal y como se puede apreciar en el panel b de la **Figura 4.8**, con lo que forzar la saturación no es un método correcto con el que realizar un análisis cuantitativo posterior.

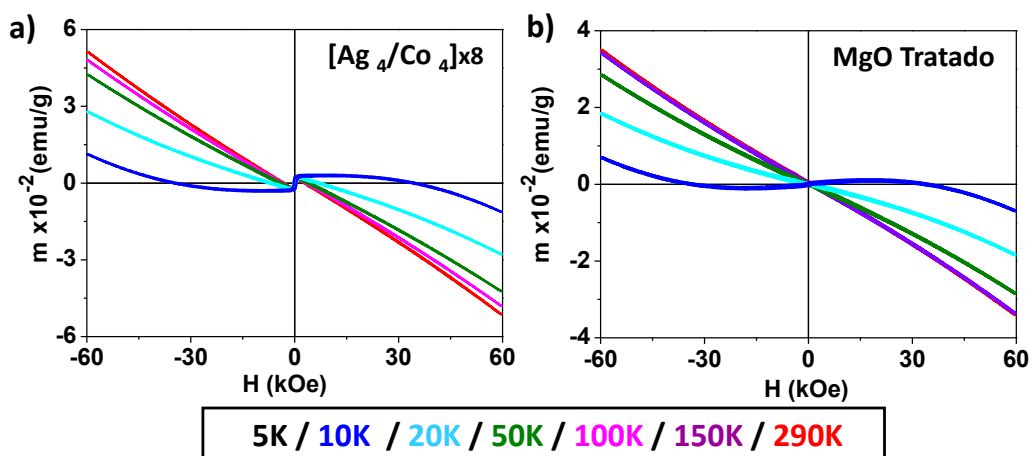
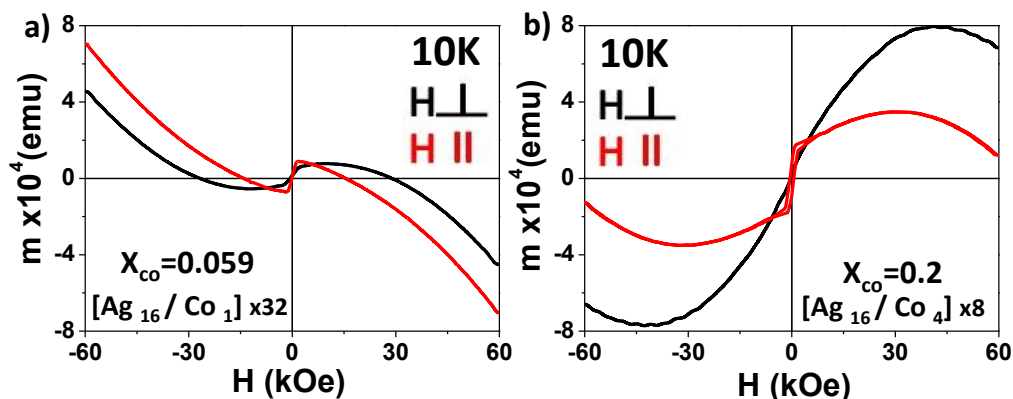


Figura 4.8. Ciclos a diferentes temperaturas con un campo máximo de 60 kOe para la muestra: a) $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]\times 8$ y b) sustrato MgO tratado (bombardeo Ar^+ más calentamiento).

Se realizan medidas aplicando el campo, hasta 60 kOe, en la dirección perpendicular al plano de los depósitos con un ritmo de variación del campo de 6 kOe/min. En los paneles a y b de la **Figura 4.9**, están representados los ciclos a 10 K sin tratar de la muestra $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ y $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_4]\times 8$ respectivamente, aplicando el campo en el plano, paralelo a la dirección [100] o [010] del sustrato, y perpendicular al plano.



Figuras 4.9. Ciclos de histéresis a 10 K, aplicando un campo máximo de 60 kOe en una dirección paralela (rojo), y en una perpendicular (negro), al plano de los depósitos. a) $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]\times 32$ y b) $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_4]\times 8$.

Los ciclos representados en la [Figura 4.9](#) indican que la imanación está preferiblemente alineada en el plano de los depósitos, la variación de la susceptibilidad es mayor en la medida aplicando el campo en el plano de los depósitos que cuando se aplica en la dirección perpendicular a este. Lo mismo se ha observado en todas las multicapas aquí analizadas. La magnetización en el plano ha sido también reportada por distintos autores para multicapas Co/Ag crecidas por “sputtering” con composiciones nominales en un rango cercano; ver, por ejemplo, Fig.5 de ref.²⁴ para una multicapa [0.4 nm Co/1.5 nm Ag] x70; o Fig. 5 de ref.²⁵ para multicapas de la serie “[x nm Co/2 nm Ag] x70” con x entre 0.2 - 1.4 nm y formación de “clusters” de Co fcc tipo “bulk”. En contraste, para multicapas de Co/Au y Co/Cu crecidas por MBE, con una composición nominal de 0.5 nm de Co por periodo, se ha reportado²⁶ magnetización perpendicular, y crecimiento de Co hcp (0001) o fcc(111) respectivamente. Asimismo, una magnetización perpendicular y crecimiento de Co fcc(111) han sido reportados²⁷ para multicapas MBE de Co/Ni con composiciones nominales de Co por periodo entre 0.75 y 3.5 monocapas atómicas.

Las diferencias en la forma de los ciclos de la [Figura 4.9](#), entre las configuraciones paralela y perpendicular, resultan especialmente acusadas en la zona central del ciclo ($|H| \leq 20$ kOe), mientras que a campos más elevados el comportamiento en ambas configuraciones de medida es bastante similar.

Tras esta presentación parcial de los resultados histeréticos obtenidos en distintos tipos de medidas para muestras seleccionadas, la [Figura 4.10](#) y [Figura 4.10*](#) ofrece una visión panorámica de la *serie completa de multicapas* a medida que aumenta X_{Co} , y para X_{Co} iguales, al aumentar el contenido nominal de Co por periodo. Todos los ciclos de esta figura han sido medidos en las condiciones de “*caracterización genérica*” (campo en el plano y $H_{MAX} = 6$ kOe) a T entre 5 y 290 K.

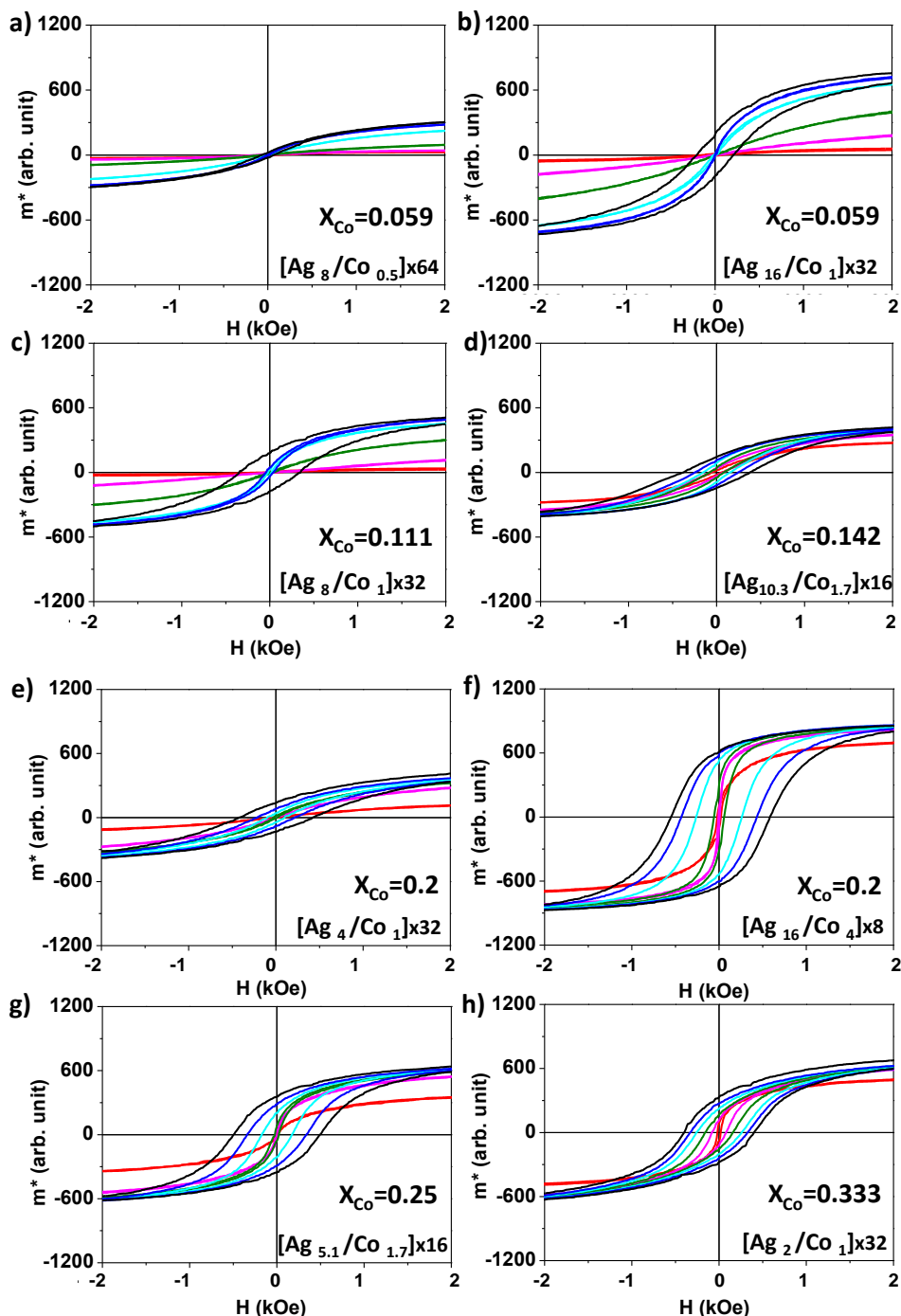


Figura 4.10. a) –h): Representación de la región central de los ciclos de histéresis de la serie completa de multicapas, en orden creciente de la concentración nominal de Co (X_{Co}) desde el panel a) hasta el n). Los ciclos han sido medidos con VSM a distintas temperaturas (5 a 290 K), aplicando un campo máximo de 6 kOe en el plano de las películas (paralelo a direcciones [100] ó [010] del sustrato)

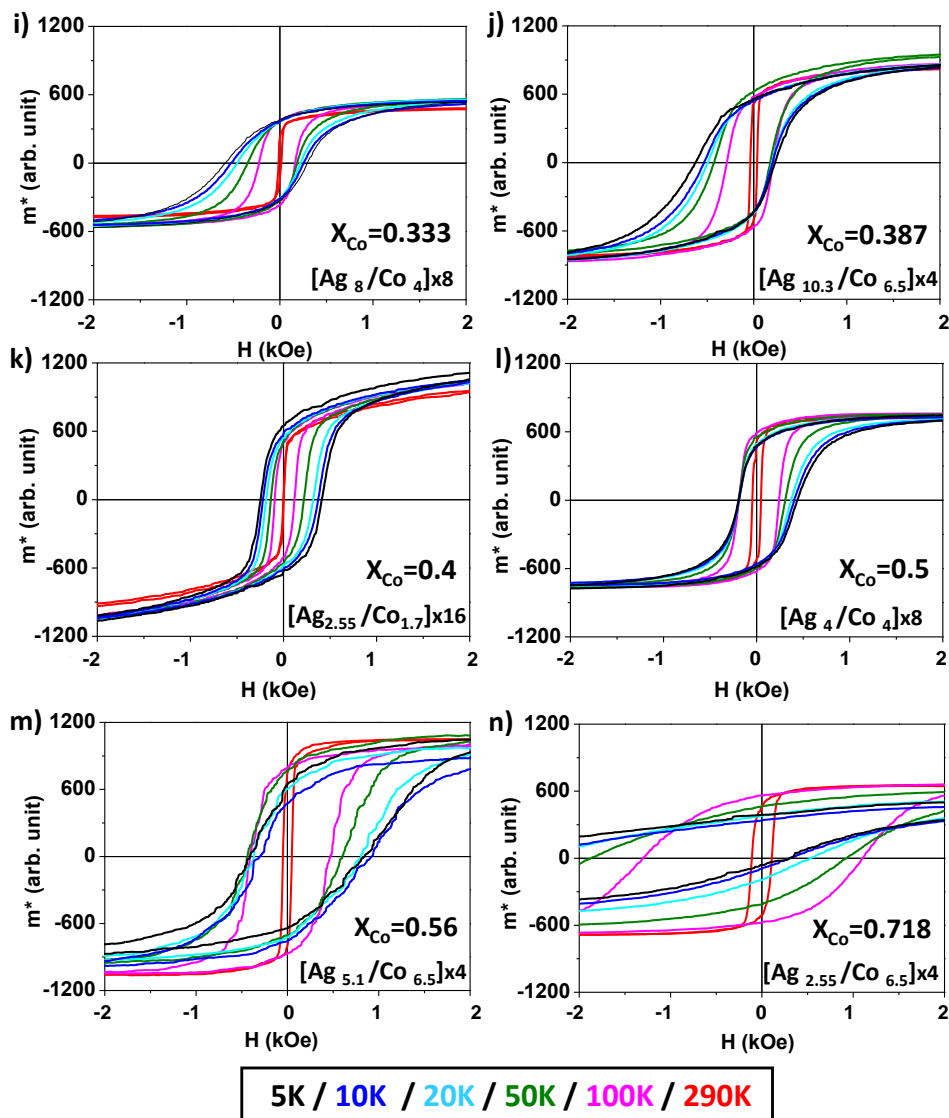


Figura 4.10*. i) –n): Representación de la región central de los ciclos de histéresis de la serie completa de multicapas, en orden creciente de la concentración nominal de Co (X_{Co}) desde el panel a) hasta el n). Los ciclos han sido medidos con VSM a distintas temperaturas (5 a 290 K), aplicando un campo máximo de 6 kOe en el plano de las películas (paralelo a direcciones [100] ó [010] del sustrato)

Al ordenar las muestras en función de la concentración nominal de Co (X_{Co}) se observa que, teniendo en cuenta las propiedades histéricas (en el plano) a distintas temperaturas, pueden establecerse tres grandes grupos o tipos de comportamiento, cada uno asociado a un rango de valores de X_{Co} .

El primero (*grupo I*) corresponde a las muestras con valores más bajos de la concentración nominal de Co (en el rango $X_{Co} \leq 0.12$), y que denominaremos “muestras diluidas”. En dicho grupo se incluirían tres de las muestras de la [Figura 4.10](#): $[Ag_8/Co_{0.5}]x64$, $[Ag_{16}/Co_1]x32$ y $[Ag_8/Co_1]x32$, paneles a), b) y c) respectivamente. Nótese que el espesor nominal de Co por periodo es también reducido (≤ 1 capa monoatómica). Estas muestras “diluidas” se caracterizan porque la m^*_{MAX} (a 6 kOe) tiene una fuerte dependencia con la temperatura en todo el intervalo medido (5 – 290 K), y por presentar orden magnético con H_c diferente de cero sólo a temperaturas muy bajas, en torno a 5 ó 10 K. Este grupo I será analizado en profundidad en el capítulo 5.

El segundo grupo incluye a las siguientes cuatro muestras de la [Figura 4.10](#): $[Ag_{10.3}/Co_{1.7}]x16$, $[Ag_4/Co_1]x32$, $[Ag_{16}/Co_4]x8$ y $[Ag_{5.1}/Co_{1.7}]x16$, paneles d), e), f) y g) respectivamente, con valores de $0.14 \leq X_{Co} \leq 0.25$. Este *grupo II* no presenta una variación de m^*_{MAX} con la temperatura tan importante como el anterior; de hecho, el valor de m^*_{MAX} para cada muestra es en general muy similar a bajas temperaturas, y sólo se aprecian diferencias reseñables en la medida a 290 K. Las muestras presentan histéresis ($H_c \neq 0$) en un intervalo mayor de temperaturas (entre 5 y 50 K).

Las restantes muestras ($X_{Co} > 0.25$) forman parte del *grupo III*: multicapas $[Ag_2/Co_1]x32$, $[Ag_8/Co_4]x8$, $[Ag_{10.3}/Co_{6.5}]x4$, $[Ag_{2.55}/Co_{1.7}]x16$, $[Ag_4/Co_4]x8$, $[Ag_{5.1}/Co_{6.5}]x4$ y $[Ag_{2.55}/Co_{6.5}]x4$ paneles h) a n) de la [Figura 4.10](#) y [Figura 4.10*](#). La variación de m^*_{MAX} con T es muy reducida en estas muestras, que presentan histéresis ($H_c \neq 0$) en todo el intervalo de temperaturas analizado. Nótese que para las dos muestras con $X_{Co} > 0.5$ ([Figura 4.10* m\)](#), n)), se ha usado una escala diferente en el eje X abarcando un intervalo de campo doble que al considerado en los otros casos, por el aumento de H_c respecto al medido en muestras con X_{Co} menor. En el panel n), los ciclos a $T \leq 150$ K, en estas condiciones de medida ($H_{MAX} = 6$ kOe), son ciclos menores. Es importante señalar que en las multicapas de este tercer grupo, a medida que se reduce la temperatura, se observa un desplazamiento significativo de los ciclos de histéresis en el eje X . El desplazamiento observado en la [Figura 4.10](#) y [Figura 4.10*](#) tiene signo negativo en unos casos y positivo en otros, y al respecto conviene recordar que esas medidas se han realizado sin enfriar las muestras con campo aplicado (en “*field-cooled*” FC)·y aplicando un campo de 10 kOe para centrarlas en el magnetómetro. Este grupo III y el desplazamiento de los ciclos son analizados en detalle en el capítulo 6.

A efectos de facilitar la comparación de los resultados en estas multicapas con los reportados para otras multicapas y sistemas granulares, en las siguientes figuras se presentan sólo los ciclos de histéresis medidos a temperatura ambiente ([Figura 4.11](#)) y a 5 K ([Figura 4.12](#)) de varias muestras representativas de los grupos I, II y III (GI, GII, GIII).

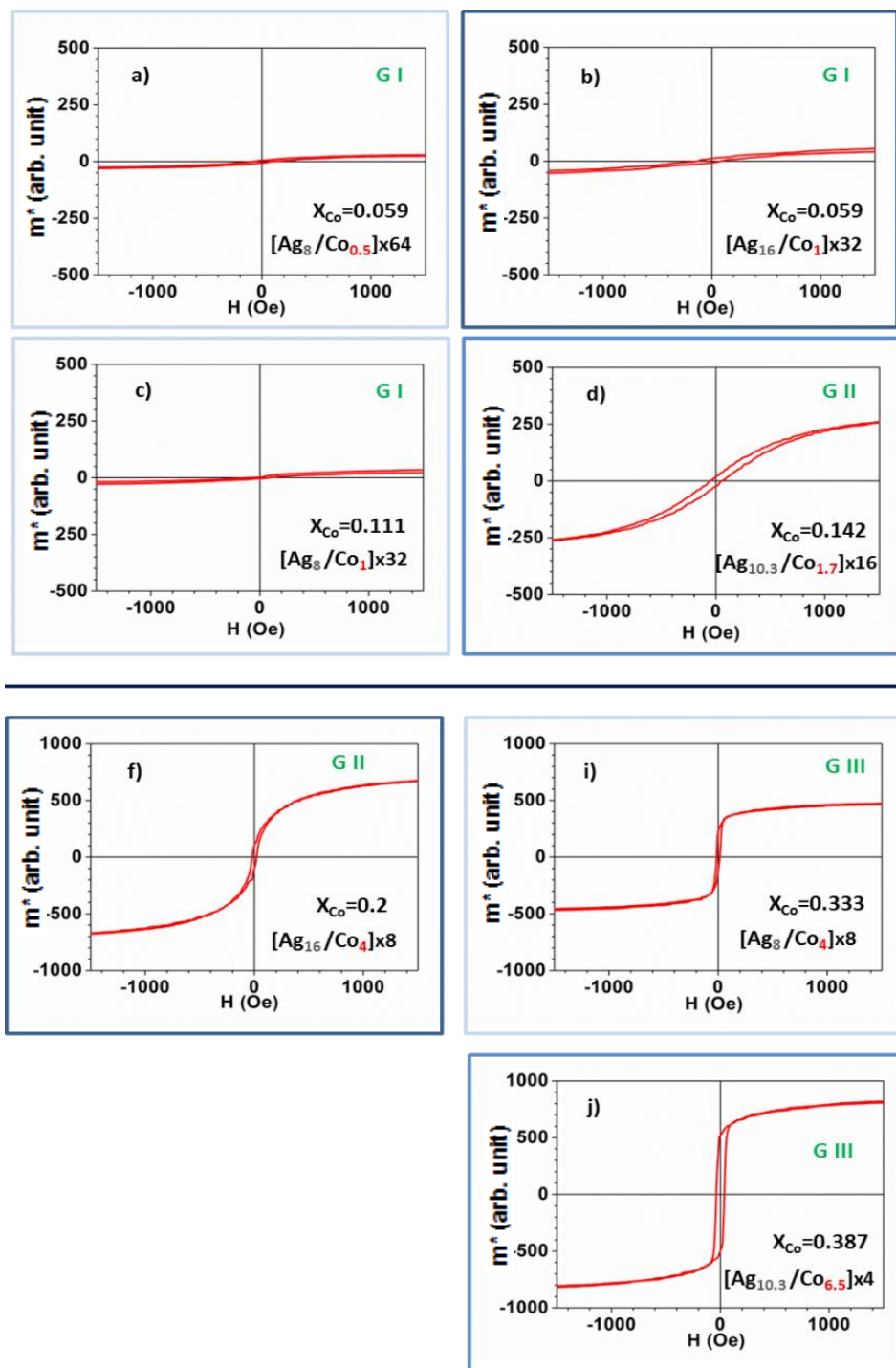


Figura 4.11. Ciclos de histéresis a $\sim RT$, en varias multicapas de los grupos GI, GII y GIII. Representación de la región central de los ciclos, presentados en orden creciente de X_{Co} y con la letra identificativa del panel usada para cada uno en la [Figura 4.10](#) y [Figura 4.10*](#). Nótese la diferente escala del eje Y en los gráficos de la mitad superior y la mitad inferior de la figura.

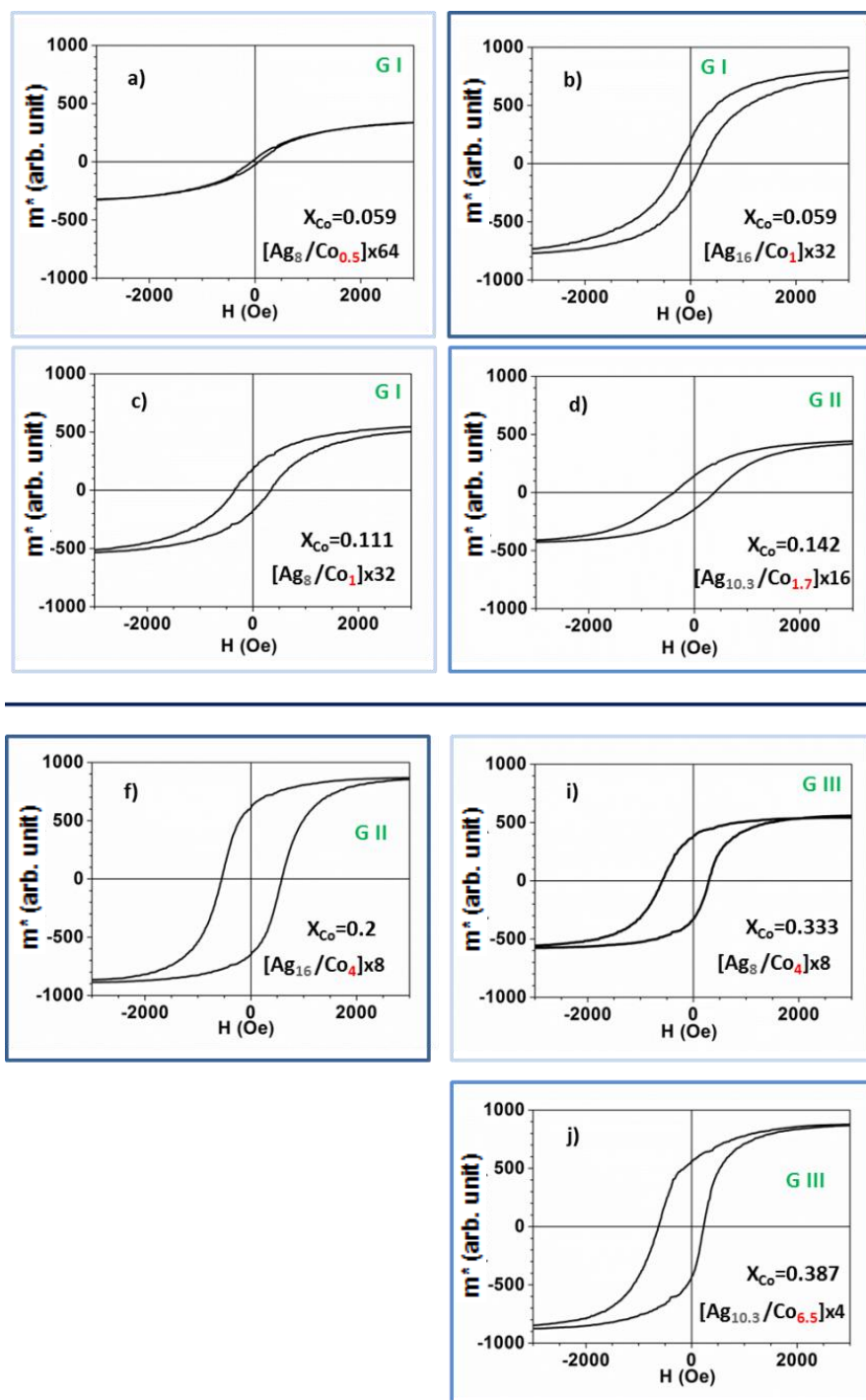


Figura 4.12. Ciclos de histéresis a 5 K de las mismas multicapas de la Figura 4.11, pertenecientes al GI, GII y GIII. Como en la Figura 4.11, el color del marco alrededor de cada gráfica varía dependiendo del espesor nominal (por periodo) de la capa espaciadora de Ag.

Ordenando las multicapas en función del espesor nominal de Ag (Co) por periodo no se detectan grupos o tipos de comportamiento tan claros como en función de X_{Co} (Figura 4.10 y Figura 4.10*). No obstante, la Figura 4.13 (remanencia m_r^* frente a T) indica que, además de la X_{Co} vemos que el espesor de Co por periodo juega también un papel relevante en el comportamiento histerético en el plano, aunque éste no te permite ordenarlos de manera tan clara como con X_{Co} .

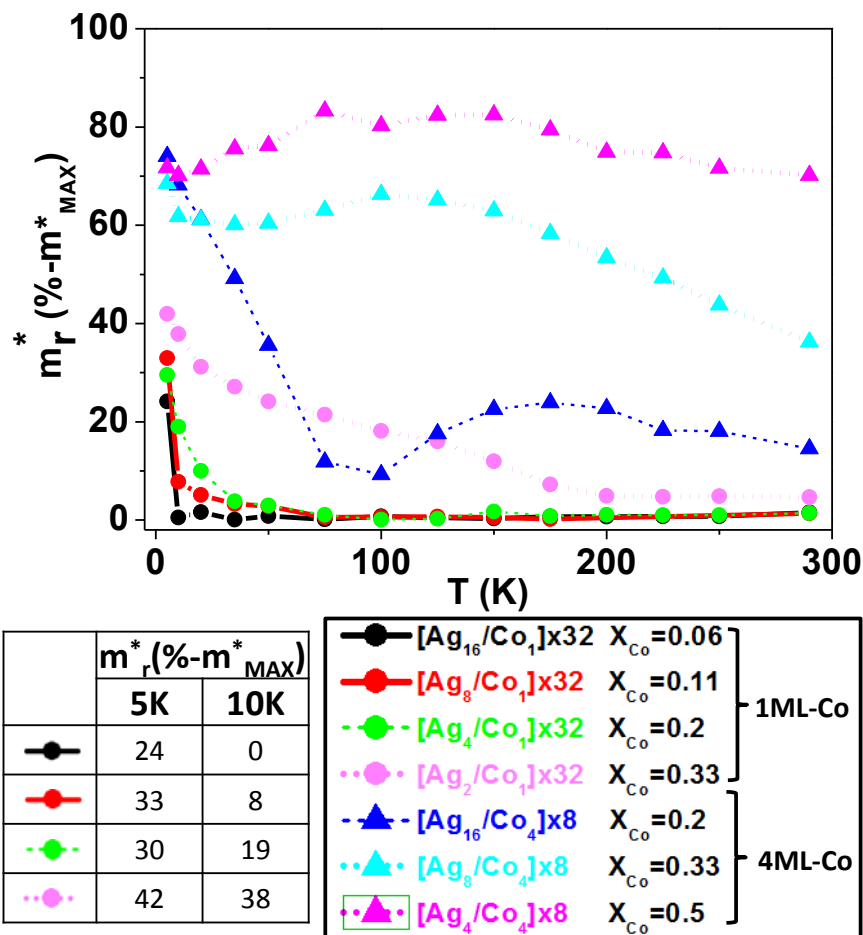


Figura 4.13. Remanencia (expresada en porcentaje respecto a m_{MAX}^*) en función de T, para muestras con distintas concentraciones nominales de Co (X_{Co}) y una o cuatro monocapas atómicas (ML) de Co por periodo. Datos obtenidos a partir de los ciclos de histéresis de la Figura 4.10. Las líneas (entre símbolos) se han elegido diferentes para GI, GII o GIII).

La Figura 4.13 representa la magnetización remanente, m_r^* , de varias multicapas (del GI, GII y GIII) en función de la temperatura de medida. Los datos corresponden a los ciclos de histéresis de la Figura 4.10 y Figura 4.10* de muestras con una o cuatro monocapas nominales de Co por periodo y concentraciones en el intervalo $0.06 \leq X_{Co} \leq 0.5$. El procedimiento para calcular m_r^* para las muestras del GI y GII se realiza centrando cada ciclo en el eje X y calculando los valores del corte del ciclo en el eje Y.

El valor de la semianchura es m_r^* . En el caso que la muestra presente desplazamiento del ciclo en el eje X (GIII), todos los ciclos de esa muestra se desplazan en el eje X una cantidad que es aquella que centra el ciclo de alta temperatura (290 K). De igual manera la semianchura en el eje Y son los valores m_r^* en cada T. A partir del valor de m_r^* , en la Figura 4.13 en el eje Y se representa m_r^* , expresada en % respecto al valor de m_r^* para un campo aplicado de 6 kOe (m_{MAX}^*) en cada T.

Un resultado significativo analizando la Figura 4.13 es la dependencia de m_r^* de X_{Co} . Para $X_{Co} \leq 0.25$ (GI y GII), se observa una rápida reducción de la remanencia al aumentar T, tanto en las tres multicapas con $n = 1$ ML-Co, como en la muestra de $n = 4$ ML-Co. Sin embargo para $X_{Co} > 0.25$ (GIII), la variación de la remanencia normalizada con T es mucho más suave, y de hecho, para $X_{Co} = 0.5$ apenas hay ya variación. El espaciador de Ag en las muestras del GI y GII limita la interacción entre el Co de diferentes periodos mientras que ocurre lo contrario en el GIII.

Por otro lado el comportamiento de m_r^* a muy baja temperatura difiere bastante dependiendo de que el número n de monocapas (ML) nominales de Co por periodo sea $n = 1$ ML-Co, o $n = 4$ ML-Co. Por ejemplo, a $T = 5$ K, las tres muestras con $n = 4$ ML-Co presentan valores muy similares (en torno al 75% de m_{MAX}^*), y ello independientemente de la concentración de Co de cada muestra, que varía entre $X_{Co} = 0.2$ y $X_{Co} = 0.5$. En contraste, las cuatro multicapas con $n = 1$ ML-Co exhiben valores a $T = 5$ K muy distintos entre sí, los cuales aumentan al aumentar X_{Co} (disminuir el contenido de Ag), aunque en ningún caso llegan al 50% de m_{MAX}^* como se aprecia en la tabla de la Figura 4.13.

Como ejemplos ilustrativos de todo ello, en la Figura 4.13 puede verse que las multicapas $[Ag_4/Co_1] \times 32$ y $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$, ambas con $X_{Co} = 0.2$, presentan valores muy distintos de la remanencia normalizada a $T = 5$ K, pero su evolución con T es bastante similar; y lo mismo ocurre con las multicapas $[Ag_2/Co_1] \times 32$ y $[Ag_8/Co_4] \times 8$, ambas con $X_{Co} = 0.333$.

Es interesante subrayar las similitudes de algunos de estos resultados con los reportados por F. Luis et al.²⁸ para multicapas Co/Al₂O₃ constituidas por nanopartículas de Co distribuidas en una matriz de Al₂O₃; por ejemplo, estos autores reportan que:

- Para espesores nominales de Co por periodo (t_{Co}) de 0.7 nm, cuando se mide por debajo de la T de bloqueo de las nanopartículas (consideradas superparamagnéticas), la remanencia de las multicapas Co/Al₂O₃ aumenta drásticamente al reducir T; esa evolución con T, ilustrada en la Fig. 4 de,²⁸ es pues muy similar a la observada aquí (Figura 4.11) en multicapas Ag/Co con $n = 1$ ML-Co.

- Para $t_{Co} < 0.7$ nm, la remanencia reducida (m_r) en Co/Al₂O₃ a bajas temperaturas (2 K, 5 K aprox.) es menor que $\frac{1}{2}$ (Fig.5²⁸), siendo $m_r = \frac{1}{2}$ el valor esperado para partículas con anisotropía uniaxial y el eje fácil orientado al azar.²⁹ Lo mismo ocurre en la Figura 4.11 para m_r^* (% - m_{MAX}^*) medida a 5 K en las multicapas con $n = 1$ ML-Co (tabla de la Figura 4.11).
- En contraste, para $t_{Co} = 1$ nm, a bajas T alcanzan valores de $m_r = 0.71$ (Fig.5²⁸), que son muy similares a los observados aquí a 5 K para m_r^* (% - m_{MAX}^*) de multicapas con $n = 4$ ML-Co (Figura 4.13). F. Luis et al.²⁸ interpretan que ese valor de m_r^* , mucho mayor que $\frac{1}{2}$, es debido al acoplo ferromagnético entre las nanopartículas.

Considerando ahora la m_r^* (% - m_{MAX}^*) a RT, se ve que es prácticamente nula en la multicapa [Ag₄/Co₁]x32, mientras que está en torno al 75% en la multicapa [Ag₄/Co₄]x8. El comportamiento de la m_r^* (% - m_{MAX}^*) en estas dos multicapas, con el mismo espesor nominal de Ag por periodo (4 ML-Ag), resulta pues muy similar al observado por van Alphen et al.²⁵ en multicapas granulares Ag/Co. Para un valor constante del espesor nominal de Ag por periodo, estos autores reportaban que la remanencia reducida a RT tenía una fuerte dependencia con el espesor nominal de Co por periodo, obteniendo también valores de la remanencia en torno al 0% para bajos espesores de Co (≤ 0.4 nm-Co), y en torno al 80%-90% para espesores ≥ 0.8 nm-Co (datos reportados para multicapas de 2 nm-Ag por periodo; ver Fig. 9 de ²⁵). Volviendo a nuestro caso, la Fig. Figura 4.13 revela sin embargo que en multicapas con espesores de Ag > 4 ML el comportamiento es algo más complejo que el reportado en:²⁵ aquí la m_r^* (% - m_{MAX}^*) a RT es generalmente mayor en las muestras con $n = 4$ ML-Co que en las de $n = 1$ ML-Co (comparar por ejemplo [Ag₈/Co₁]x32 y [Ag₈/Co₄]x8), pero las diferencias disminuyen bastante al aumentar el espesor nominal de Ag por periodo, obteniéndose ya m_r^* (% - m_{MAX}^*) a RT muy similares en las multicapas [Ag₁₆/Co₁]x32 y [Ag₁₆/Co₄]x8.

El comportamiento de m_r^* (% - m_{MAX}^*) a RT ha sido frecuentemente analizado en estudios de multicapas que combinan metales ferromagnéticos y no ferromagnéticos (Co/Ag, Fe/Ag, Co/Cu, Co/Au,...), porque su valor ha sido a veces interpretado como una indicación de la fracción de muestra que podría estar acoplada antiferromagnéticamente.³⁰ Tal análisis se realizaba generalmente en el contexto de discutir que el acoplo fuera de tipo ferromagnético (FM) o antiferromagnético (AF) dependiendo del espesor del metal espaciador, si bien diversos autores²⁵ han puntualizado que, además del acoplo tipo AF, otros mecanismos (superparamagnetismo, anisotropías, interacciones magneto-estáticas entre partículas,...) pueden producir también reducciones significativas de la remanencia. Aquí, aunque no tenemos un número de muestras elevado donde para un espesor fijo de Co por periodo variemos el espaciador, en multicapas con $n = 4$ ML-Co (las más parecidas a las reportadas por Araki et al.³⁰),

al aumentar el espesor de Ag por periodo sólo se observa una progresiva reducción de la m_r^* (% - m_{MAX}^*) a RT (Tabla 4.1).

Multicapa	m_r^* (%- m_{MAX}^*)
[Ag ₄ / Co ₄] x8	70
[Ag ₈ / Co ₄] x8	36
[Ag ₁₆ / Co ₄] x8	14

Tabla 4.1. Valores de m_r^* (% - m_{MAX}^*) a RT obtenidos de la Figura 4.13.

La evolución de la remanencia con X_{Co} muestra un comportamiento granular en las multicapas con menor concentración hasta llegar valores de X_{Co} donde no tenemos comportamiento granular. Las imágenes de TEM mostradas en el capítulo 3 confirman esta evolución.

En la Figura 4.14 se ha representado la coercitividad de varias multicapas Ag/Co frente a la temperatura de medida. De cada uno de los tres grupos de muestras (GI, GII, GIII) identificados previamente, se presentan datos de dos multicapas, cubriendo en total un rango de concentraciones de Co hasta $X_{Co} = 0.5$ y con diversos espesores nominales de Co por periodo ($n = 0.5, 1, 1.7, 4$ ML-Co). El valor del campo coercitivo (H_c) ha sido determinado a partir de los ciclos de histéresis de la Figura 4.10 y Figura 4.10*, correspondiendo por tanto a medidas con campos de hasta 6 kOe aplicados en el plano de la película. H_c se calcula a partir los valores del corte del ciclo de histéresis en el eje X siendo la semianchura el valor de H_c .

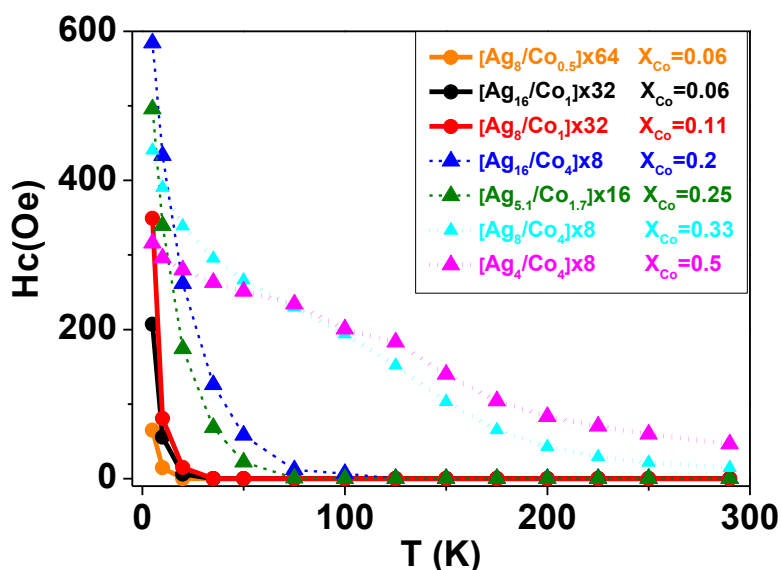


Figura 4.14. Campo coercitivo frente a la temperatura para varias multicapas de los tres grupos. Datos obtenidos a partir de los ciclos de histéresis de la Figura 4.10 y Figura 4.10*.

Los resultados de la [Figura 4.14](#) muestran una clara variación de H_c con T . Los valores más altos de coercitividad se obtienen a 5 K, llegando en una de las muestras ($[Ag_{16}/Co_4] \times 8$) hasta casi 600 Oe, y variando de forma significativa entre unas y otras muestras (100 - 600 Oe) al variar la concentración y el espesor nominal de Co por periodo. Cerca de RT, el rango de variación de H_c entre las distintas muestras (0 - 100 Oe) es mucho menor que a 5K.

Si bien la coercitividad de cada muestra disminuye al aumentar la temperatura desde $T=5$ K, no lo hace del mismo modo en los distintos grupos de multicapas. De hecho, en la [Figura 4.14](#) se observa que la evolución de H_c con T es relativamente similar en las muestras de un mismo grupo, y difiere entre grupos. Es decir, la evolución depende también de la X_{Co} .

Se ve así que las multicapas “diluidas” (GI, $X_{Co} \leq 0.12$) presentan una drástica reducción de H_c con T a partir de 5 K, lo que lleva a valores de la coercitividad prácticamente nulos a T reducidas (15 K, 70 K); ver datos de $[Ag_8/Co_{0.5}] \times 64$, $[Ag_{16}/Co_1] \times 32$ y $[Ag_8/Co_1] \times 32$. Las muestras del GII ($0.14 \leq X_{Co} \leq 0.25$) presentan los valores más altos de H_c a 5 K en la [Figura 4.14](#). La coercitividad en este grupo (muestras $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ y $[Ag_{5,1}/Co_{1,7}] \times 16$) también disminuye fuertemente al aumentar T , pero llega a $H_c \sim 0$ más lentamente (T mayores) que en el GI. Finalmente, las dos muestras del GIII ($[Ag_8/Co_4] \times 8$ y $[Ag_4/Co_4] \times 8$) presentan una reducción continua de H_c con T en todo el rango medido; esta reducción monótona, que no es tan drástica como en el GI y GII, presenta varias etapas con distinta pendiente y resulta mucho más gradual que las observadas a bajas temperaturas en GI y GII.

En la [Figura 4.15](#) se representa el campo coercitivo a 5 K de cada muestra agrupadas éstas según el espesor nominal de la lámina de Co frente a X_{Co} . Para valores de X_{Co} inferiores a 0.15 se produce un aumento de la coercitividad con el aumento de X_{Co} englobando las muestras más diluidas (GI). A partir de este valor la gráfica presenta una zona intermedia, con valores de X_{Co} entre 0.15 y 0.40 aproximadamente, donde H_c prácticamente permanece constante, alcanzando el valor más alto para la muestra $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$. Posteriormente para valores X_{Co} altos, superiores a 0.4, existe un incremento muy significativo del H_c . En estas muestras por un lado se produce un aumento en la cantidad nominal de Co por periodo y por otro una disminución del espaciador de Ag. En esta situación empezaran a producirse percolaciones magnéticas y físicas produciéndose un cambio en el proceso de desimanación que de suceder exclusivamente a escala de las partículas pasa a ser mas colectivo.

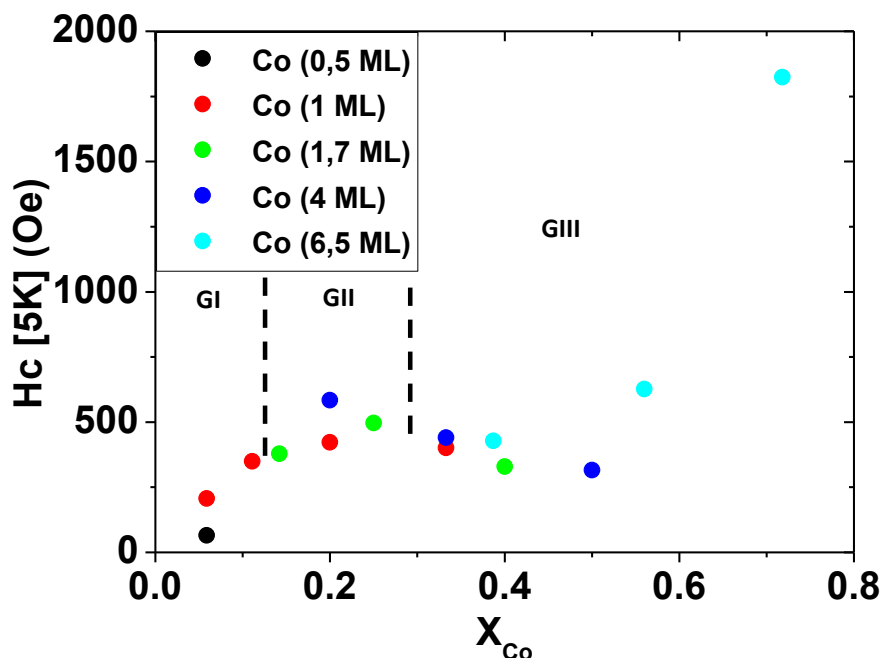


Figura 4.15. Campo coercitivo a 5 K de cada una de las multicapas de la [Figura 4.10](#) frente a X_{Co} .

Para finalizar el análisis de las medidas de la dependencia térmica de la histéresis bajo campos magnéticos saturantes aplicando el campo en las direcciones [100] o [010] del sustrato, en la [Figura 4.16](#) se representa el desplazamiento Δ de los ciclos frente a T de las muestras del GIII: $[Ag_2/Co_1] \times 32$, $[Ag_8/Co_4] \times 8$, $[Ag_{10.3}/Co_{6.5}] \times 4$, $[Ag_{2.55}/Co_{1.7}] \times 16$, $[Ag_4/Co_4] \times 8$, $[Ag_{5.1}/Co_{6.5}] \times 4$ y $[Ag_{2.55}/Co_{6.5}] \times 4$. A partir de los ciclos de la [Figura 4.10](#) y [Figura 4.10*](#) se calcula el desplazamiento Δ . Este parámetro es la diferencia entre el punto de corte del ciclo en el eje X positivo y H_c para cada T y muestra.

Analizando la variación de Δ frente a T de la [Figura 4.16](#) para todas las muestras se ve en la gráfica que el comportamiento es similar en todas ellas según disminuye T, (Δ aumenta). El parámetro que determina en primer orden un valor de Δ mayor en una T determinada es el espesor nominal de la lámina de Co, se comprueba que las muestras que tienen un espesor nominal de Co de 6.5 ML son aquellas que tienen un valor de Δ mayor. En segundo orden el parámetro que fija un valor de Δ mayor es el espesor nominal de la lámina de Ag siendo mayor Δ cuanto menor es la lámina de Ag, fijándonos en las dos de las muestras representadas en la [Figura 4.16](#) con un espesor nominal de Co de 6.5 ML aquella que tiene 5.1 ML de Ag nominal es la que tiene el mayor valor de Δ .

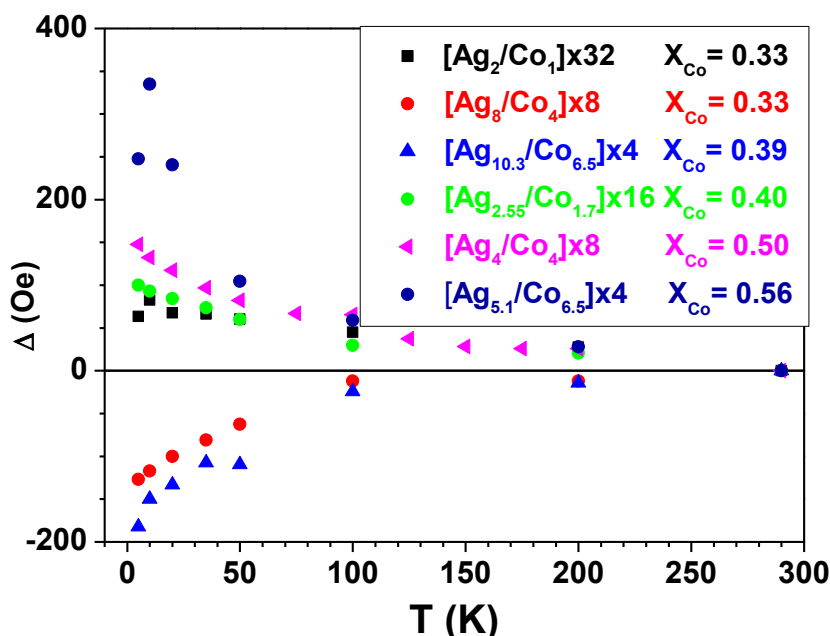


Figura 4.16. Δ en función de T para las muestras del GIII: $[Ag_2/Co_1]x32$, $[Ag_8/Co_4]x8$, $[Ag_{10.3}/Co_{6.5}]x4$, $[Ag_{2.55}/Co_{1.7}]x16$, $[Ag_4/Co_4]x8$, $[Ag_{5.1}/Co_{6.5}]x4$ y $[Ag_{2.55}/Co_{6.5}]x4$.

Finalmente, la [Figura 4.17](#) ilustra el comportamiento observado al aplicar el campo magnético en el plano de la película, no sólo en las direcciones hasta ahora consideradas ([100] o [010] del sustrato), sino también formando un ángulo $\phi = 25^\circ$ y $\phi = 45^\circ$ respecto a ellas. Los tres sets de datos de esta figura (denotados como $H(0^\circ)$, $H(25^\circ)$ y $H(45^\circ)$, respectivamente) han sido medidos en un mismo set de experimentos y corresponden a una muestra del GII, la multicapa $[Ag_{16}/Co_4]x8$, que tiene una concentración de Co intermedia ($X_{Co} = 0.25$) en el rango total analizado, y la mayor coercitividad entre las muestras que no presentan Δ . No se ha corregido el campo desimanador al cambiar la dirección de aplicación del campo. Como puede verse en el panel a) de esta [Figura 4.17](#), la forma de los ciclos de histéresis medidos a 5 K aplicando el campo en una dirección $\langle 100 \rangle$ o en una dirección $\langle 110 \rangle$ es bastante similar. Tampoco se aprecian grandes diferencias en los valores de H_c y m_{MAX}^* , a 6 kOe, (paneles b y c) observados para los distintos ángulos ϕ en función de la temperatura, lo que podría interpretarse como indicativo de un comportamiento magnético relativamente isotrópico en el plano, si las pequeñas variaciones observadas se consideran dentro del error experimental.

Hay que señalar, no obstante, que a bajas temperaturas ($5K < T < 50 K$) existe una progresiva disminución de la coercitividad al cambiar el ángulo ϕ desde 0° a 25° y a 45° (con variaciones relativas de casi el 4% para 25° y 9% para 45° , respecto al valor a 0°). Estas variaciones no son significativas.

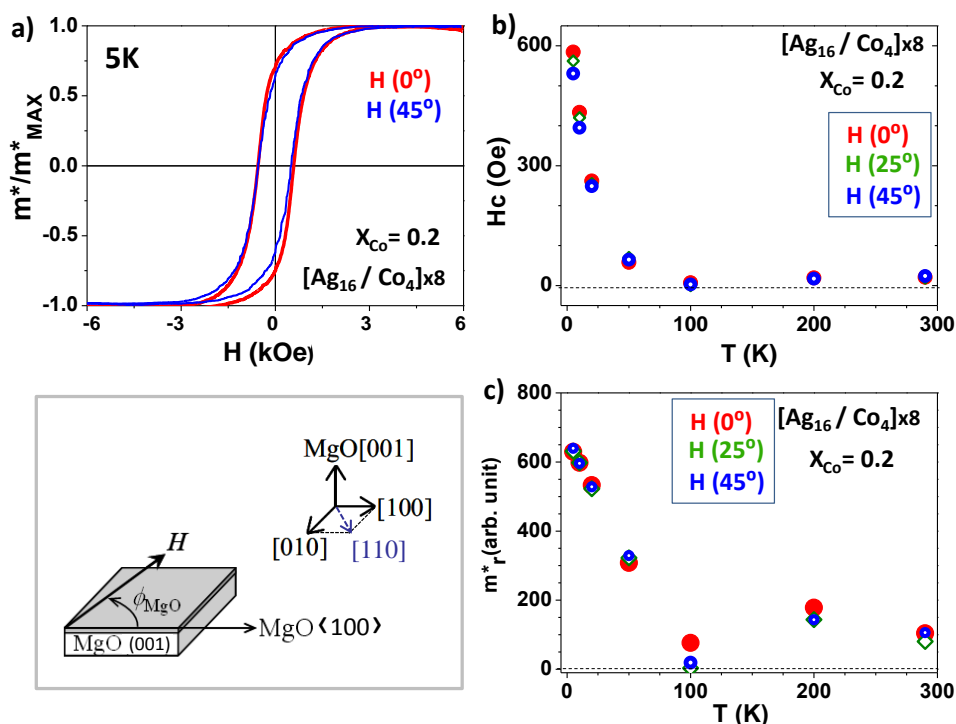


Figura 4.17. Ciclos de histéresis medidos a 5K (panel a), evolución con la temperatura de la coercitividad (panel b) y de la m^* (panel c) en la muestra $[Ag_{16}/Co_4]_{x8}$, aplicando el campo magnético (hasta 6 kOe) en distintas direcciones del plano de la película, como puede verse en el esquema ilustrativo. Los datos en color rojo, verde y azul corresponden a aplicar el campo en la dirección que forma un ángulo $\phi = 0^\circ$, 25° o 45° con las direcciones $[100]$ o $[010]$ del sustrato (datos respectivamente).

Un escenario similar ha sido reportado para multicapas de Co(fcc)/Pd(fcc) crecidas sobre Pd en sustratos MgO(001), si bien en ese caso las variaciones relativas de H_c eran del orden de un 50% para el eje difícil (direcciones $\langle 110 \rangle$, $\phi = 45^\circ$) y un 33% para $\phi = 22,5^\circ$ (respecto a aplicar el campo en el eje fácil del plano: direcciones $\langle 100 \rangle$).³¹ Las variaciones en nuestras muestras Co/Ag, aunque menores, son similares a las de otros sistemas magnéticos (por ejemplo, en Fe/MgO/GaAs se han hallado cambios de H_c de sólo 9% -15% entre eje fácil y difícil en el plano).³² En todo caso, el comportamiento aquí observado sería desde luego diferente al reportado para capas 2D de Co con estructura fcc crecidas sobre sustratos MgO(001), las cuales presentan anisotropía biáxica en el plano, pero donde el eje fácil corresponde a las direcciones $\langle 110 \rangle$ del sustrato y el difícil a las $\langle 100 \rangle$.^{33,34}

4.2.2 Dependencia térmica de la imanación.

Los datos obtenidos hasta el momento confirman que se trata de un sistema de partículas o aglomerados magnéticos con al menos dos de sus dimensiones en el orden de los nanómetros.

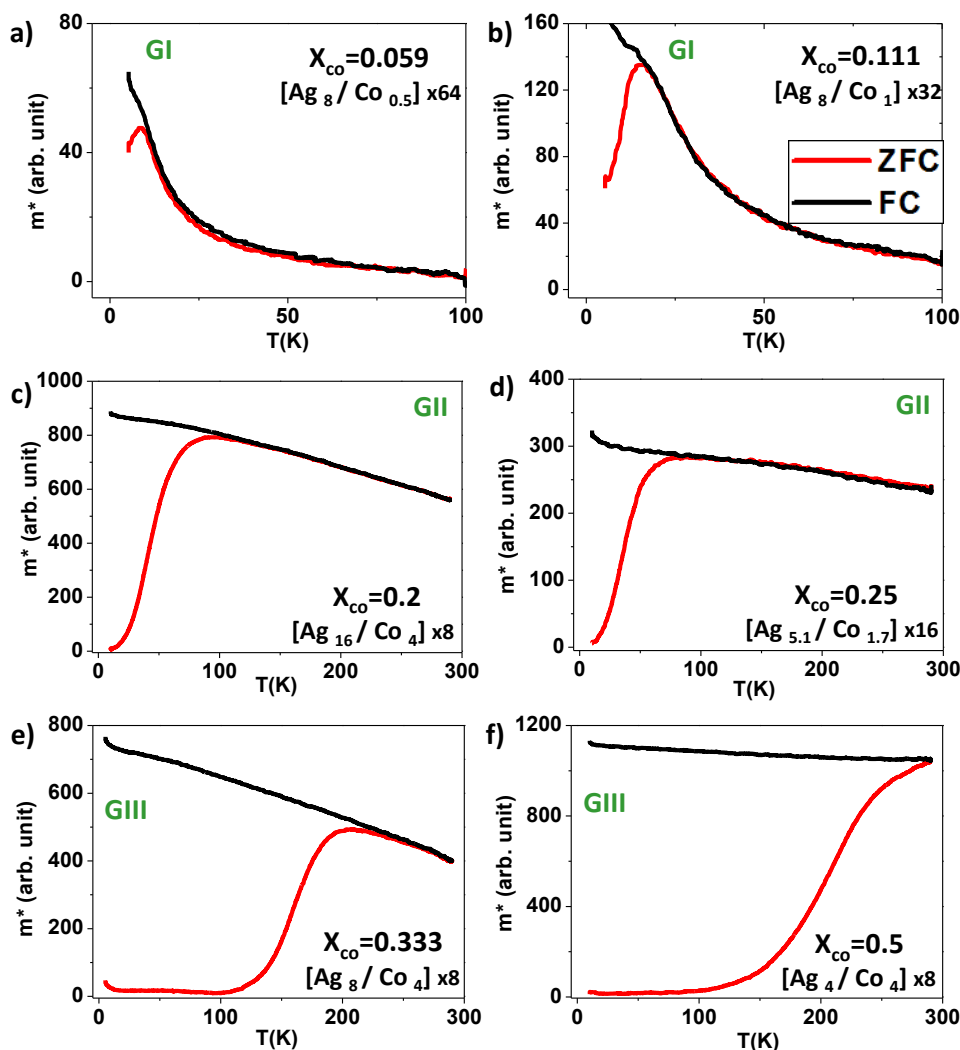
En sistemas granulares además de los ciclos de histéresis como técnica de caracterización básica se utilizan medidas de la imanación frente a la temperatura. Estas medidas indican con precisión la temperatura característica del sistema que en el caso de sistemas superparamagnéticos es T_B y también dan información acerca del perfil de la distribución de tamaños de las partículas. Este experimento se basa, utilizando el magnetómetro VSM en nuestro caso, en realizar dos medidas de la imanación variando la temperatura desde una temperatura baja a una temperatura alta. La temperatura alta debe ser aquella en donde el sistema se encuentre en el régimen superparamagnético. El rango de temperatura de medida utilizado en nuestro caso es de 5 K a 290 K.

La primera medida se realiza enfriando la muestra desde 300 K hasta 5 K sin campo aplicado con un ritmo de variación de temperatura 3 K/min. Alcanzada la temperatura de 5 K se aplica un campo DC reducido, ($H \ll H_{an}$) paralelo a las direcciones [100] o [010] del sustrato que en el caso de las multicapas es de 100 Oe. A partir de este punto se empieza a medir la imanación variando la temperatura a un ritmo de 3 K/min hasta 290 K. Esta medida se denomina ZFC.

La segunda medida se realiza a continuación del ZFC. Desde 290 K se baja a 5 K con el campo aplicado de 100 Oe a un ritmo de 3 K/min. Alcanzada la temperatura de 5 K se inicia la medida de la imanación variando la temperatura a un ritmo de 3 °K/min hasta 300 K. Esta medida se denomina FC.

A partir de estas medidas obtenemos información: de la temperatura característica del sistema que denominaremos T_p , de la distribución de tamaños, de la existencia o no de interacciones, etc.

En la [Figura 4.18](#) están representadas las curvas ZFC/FC de dos muestras características de cada uno de los grupos que se han clasificado a partir de la [Figura 4.10](#) y [Figura 4.10*](#) ordenadas en sentido creciente respecto a X_{Co} .



Figuras 4.18. Curvas FC/ZFC aplicando un campo de 100 Oe tanto en el enfriamiento como en la medida de las muestras del GI: a) $[Ag_8/Co_{0.5}] \times 64$ y b) $[Ag_8/Co_1] \times 32$; GII: c) $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ y d) $[Ag_{5.1}/Co_{1.7}] \times 16$; y GIII: e) $[Ag_8/Co_4] \times 8$ y f) $[Ag_4/Co_4] \times 8$.

Analizando los diferentes paneles de la [Figura 4.18](#), el comportamiento de las muestras representadas en el panel a) y b) pertenecientes al GI es similar, presentando un máximo en la curva ZFC, que es la T_p . Este pico se ensancha y desplaza a temperaturas superiores según aumenta X_{Co} al pasar del panel a) al b). Además las curvas ZFC y FC se solapan en lo que se denomina la temperatura de irreversibilidad (T_{irre}) y a continuación ambas curvas decrecen de forma hiperbólica hasta llegar a cero a temperaturas suficientemente elevadas. En ambas muestras los valores de T_p y T_{irre} son muy parecidos, como queda reflejado en la [Tabla 4.2](#). En estos dos paneles a) y b) donde la concentración de nanopartículas es baja, al enfriar desde una temperatura donde el sistema es superparamagnético, los momentos magnéticos quedan orientados

al azar. Esto da lugar a que a temperatura suficientemente baja la magnetización sea prácticamente cero. Al calentar el sistema, las nanopartículas pierden progresivamente la orientación en la habían quedado al congelarse. Son libres de seguir el campo aplicado. Esto ocurre hasta el punto en que la agitación térmica hace que el momento magnético de cada nanopartícula pierda la orientación con el campo externo justo en este punto está la temperatura T_p . A partir de entonces la magnetización neta baja como queda reflejado en las curvas ZFC. En el caso de la curva FC los momentos magnéticos de las nanopartículas se alinean con el campo aplicado a alta temperatura, donde el sistema es superparamagnético). Con ese campo aplicado se congelan los momentos hasta llegar a T baja y podemos ver como en el panel a) y b) en la curva FC el momento por unidad de volumen disminuye según aumenta la agitación térmica.

Las muestras representadas en los paneles c, d, e y f de la [Figura 4.18](#) presentan un ensanchamiento del pico mayor y se produce un desplazamiento de T_p a temperaturas superiores según aumenta X_{Co} llegando a valores superiores a RT para algunas muestras del GIII este desplazamiento también se produce en la T_{irre} . El desplazamiento de la T_p implica un aumento en el tamaño de las nanopartículas y el ensanchamiento en la forma de la curva ZFC que está relacionado: por un lado con la distribución de barreras de energía que implica una mayor distribución de tamaños, siempre que la anisotropía sea proporcional al volumen,³⁵ y por otro lado con un aumento en las interacciones.^{36,37} En las muestras representadas en los paneles a y b se aprecia una bajada drástica de la imanación al aumentar T llegando a cero a RT mientras que las otras muestras representadas en los paneles c, d, e y f la disminución de la imanación es suave no llegando a cero a RT. Tanto el aumento en la distribución de tamaños y las interacciones hacen que el sistema gane en complejidad ya que ambos factores afectan a las barreras de energía, también influye la forma de las nanopartículas, los ejes de anisotropía, efectos de superficie e interacciones superficie-núcleo. En sistemas granulares hay diferentes tipos de interacciones entre las nanopartículas: RKKY (presente cuando la matriz es metálica), dipolar, canje directo o supercanje.³⁸

De manera resumida se muestran en la [Tabla 4.2](#) los diferentes valores de la T_p y T_{irre} para toda la serie de muestras presentadas en esta tesis colocados en orden creciente respecto al parámetro X_{Co} .

ZFC-FC 100 Oe	T_p (K)	T_{irre} (K)
[Ag ₈ / Co _{0.5}] x64	8.3	10
[Ag ₁₆ / Co ₁] x32	11.3	12.5
[Ag ₈ / Co ₁] x32	15.5	16
[Ag _{10.3} / Co _{1.7}] x16	28	--
[Ag ₄ / Co ₁] x32	56	--
[Ag ₁₆ / Co ₄] x8	91	115
[Ag _{5.1} / Co _{1.7}] x16	81	100
[Ag ₂ / Co ₁] x32	200	214
[Ag ₈ / Co ₄] x8	205	240
[Ag _{10.3} / Co _{6.5}] x4	280	290
[Ag _{2.55} / Co _{1.7}] x16	--	--
[Ag ₄ / Co ₄] x8	290	>290
[Ag _{5.1} / Co _{6.5}] x4	>290	>290
[Ag _{2.55} / Co _{6.5}] x4	>290	>290

Tabla 4.2. Valores de T_p y T_{irre} de todas las muestras colocadas en orden creciente respecto al parámetro X_{Co} y para valores con la misma X_{Co} están en orden creciente para el espesor nominal de Co.

La evolución observada en las curvas ZFC/FC en las muestras es similar respecto a la evolución de T_p , anchura del pico a la obtenida en otros sistemas granulares, por ejemplo Fe_xAg_{100-x} ^{39,37} o $La_{1.85}Sr_{0.15}Cu_{1-y}Ni_yO_4$.⁴⁰

En el comportamiento del campo coercitivo H_C con la T en un sistema superparamagnético de nanopartículas mono-dominio sin interacciones, con volumen V y anisotropía uniaxial, éste responde, en el rango de T de 0 K a T_B , a la ecuación:^{41,42,43}

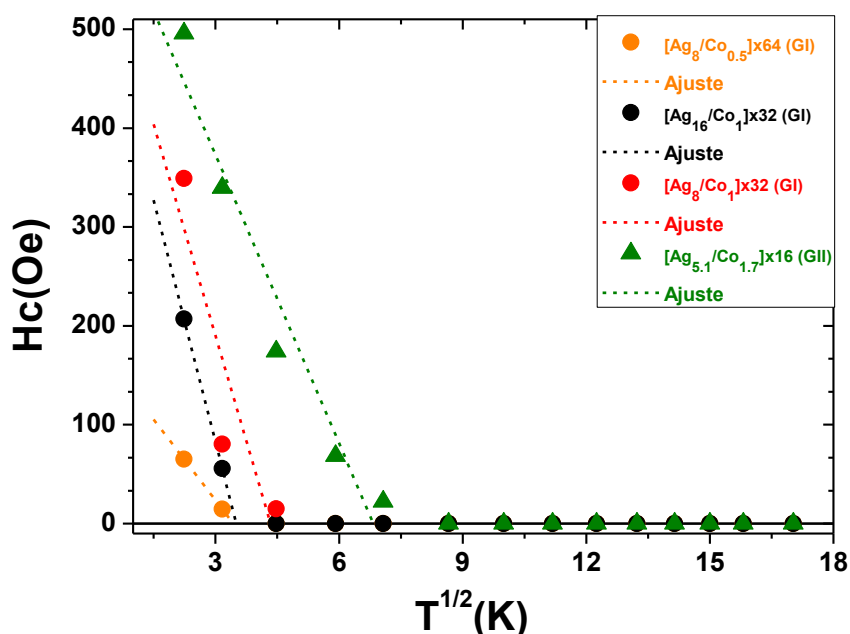
$$H_C(T) = \alpha \frac{2K}{M_S} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (4.14)$$

Donde M_S es la magnetización de saturación y $\alpha = 1$, si el eje fácil de las nanopartículas está alineado con el campo aplicado o $\alpha = 0.48$ si está orientado de manera aleatoria.^{44,29} Usamos $\alpha=0.48$ ya que el eje fácil del Co fcc está en la dirección

[111] y el campo aplicado en nuestro caso se sitúa en la dirección [100] o [010]. De esta manera la ecuación 4.14. se puede expresar:⁴⁵

$$H_C(T) = H_{C0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_B} \right)^{1/2} \right] \quad (4.15)$$

Utilizando este modelo se pueden ajustar los datos de H_C , obtenidos de la Figura 4.10, frente a T en el rango de $T=0$ a $T=T_P$ en nuestro caso. En la Figura 4.19 se representan los diferentes ajustes para todas las muestras del GI, que pese a tener pocos puntos la tendencia es clara, y una muestra representativa del GII.



Figuras 4.19. H_C en función de T para las muestras del GI: $[Ag_8/Co_{0.5}]x64$, $[Ag_{16}/Co_1]x32$, $[Ag_8/Co_1]x32$ y GII: $[Ag_{5.1}/Co_{1.7}]x16$ y GIII: $[Ag_4/Co_4]x8$.

En la Tabla 4.3 están reflejados los diferentes valores de T_P obtenidos mediante la ecuación 4.15 comparados con los valores de T_P obtenidos a partir de las curvas ZFC/FC. A partir de estos valores se comprueba que los valores obtenidos mediante el modelo sin interacciones son más próximos a los valores obtenidos mediante las curvas ZFC/FC en las muestras más diluidas pertenecientes al GI que en aquella muestra más densas del GII donde el modelo no se puede aplicar. En definitiva este ajuste nos confirma que las interacciones aumentan según aumenta X_{Co} .

Muestras	T_p (K) Ajuste Teórico	T_p (K) ZFC/FC (100 Oe)
$[Ag_8 / Co_{0.5}] \times 64$ (GI)	11.9	8.3
$[Ag_{16} / Co_1] \times 32$ (GI)	12.3	11.3
$[Ag_{16} / Co_1] \times 32$ (GI)	18.9	15.5
$[Ag_{5.1} / Co_{1.7}] \times 16$ (GII)	46.6	81.0

Tabla 4.3. Valores de T_p obtenidos con la ecuación 4.15 y T_p obtenidos de las curvas ZFC/FC para las muestras del GI: $[Ag_8 / Co_{0.5}] \times 64$, $[Ag_{16} / Co_1] \times 32$, $[Ag_8 / Co_1] \times 32$ y GII: $[Ag_{5.1} / Co_{1.7}] \times 16$.

Por otro lado resulta interesante analizar la evolución de las temperaturas características del sistema, T_p , frente a la concentración relativa de Co, X_{Co} . En la Figura 4.20 están representados los valores de T_p de la Tabla 4.2 frente a X_{Co} de cada muestra.

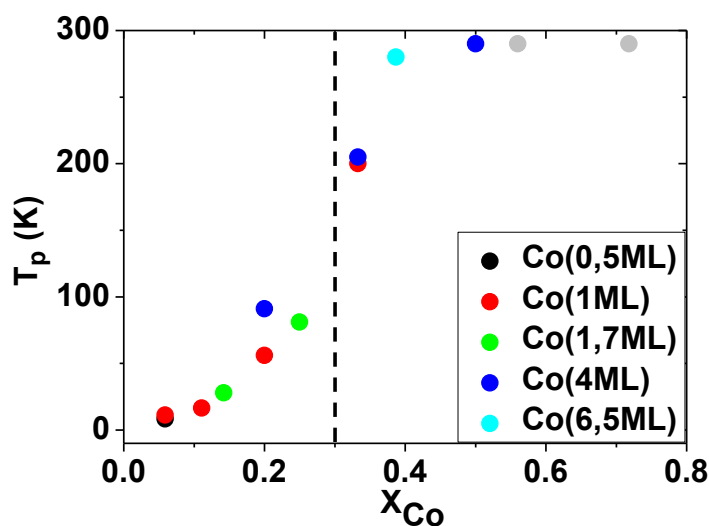


Figura 4.20. T_p frente a X_{Co} para todas las muestras. * \bullet T_p superior a 290K.

En la gráfica de la Figura 4.20 la T_p aumenta con X_{Co} . Para valores pequeños de X_{Co} (inferiores a 0.15) el aumento en T_p es pequeño, en la inversión de una partícula empiezan a influir sus vecinas. Según aumenta X_{Co} ($0.15 \leq X_{Co} \leq 0.25$) la pendiente es mayor, las partículas son mayores llegando a valores de X_{Co} alrededor de 0.3 donde empiezan a percolar. Cada incremento en la evolución de T_p está relacionado con un cambio en el comportamiento colectivo de las capas Co-Ag en función de X_{Co} , relacionado con la importancia del papel que juegan los diferentes tipos de interacciones (dipolares, canje). Cada una de las zonas coincide en buena aproximación

con los tres grupos en que se han clasificado las muestras a partir de las medidas de histeresis.

De este análisis se puede considerar que a partir de valores de X_{Co} alrededor de 0.3 (30%) el sistema llega al umbral de percolación magnética. Las nanopartículas empiezan a estar más cerca unas de otras. Esto ocurre de manera progresiva con el aumento de la concentración, el orden ferromagnético cada vez es más dominante. Este valor de concentración donde ocurre la percolación es común a otros sistemas de nanopartículas:³⁹

Si utilizamos la temperatura T^* , definida al analizar la [Figura 4.6](#), como la temperatura más alta donde la muestra tiene un H_C distinto de cero, y se representa T^* frente a X_{Co} ([Figura 4.21](#)), obtenemos un aumento de T^* según aumenta X_{Co} al igual que en la [Figura 4.20](#). El orden ferromagnético cada vez es más dominante llegando a valores de X_{Co} cercanos a 0.3 donde al producirse la percolación la muestra presenta ferromagnetismo a RT.

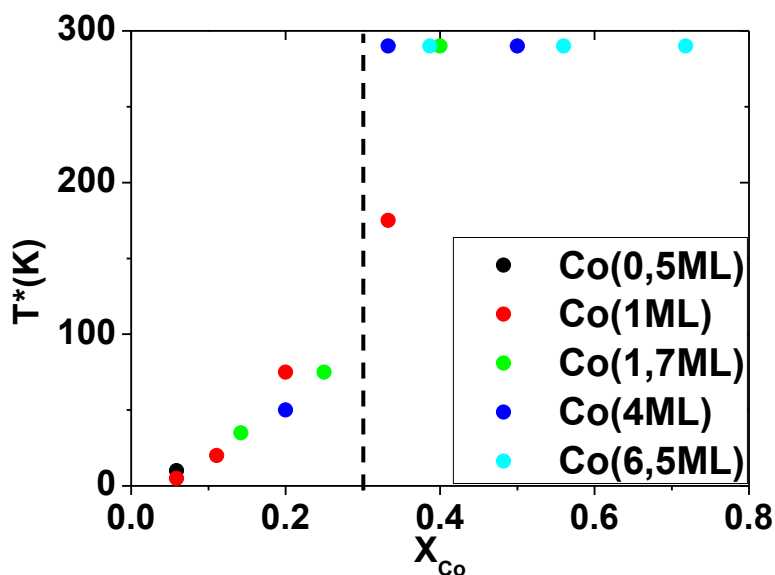


Figura 4.21. T^* frente a X_{Co} para todas las muestras

4.2 Conclusión.

A lo largo de este capítulo se confirma en muchas de las muestras, sobre todo en las del GI y GII, que la fenomenología observada se corresponde con un sistema de nanopartículas magnéticas interactivas.

Al ordenar las muestras mediante la concentración relativa de Co (X_{Co}) el conjunto de muestras queda dividido en tres grupos (GI, GII y GIII) bien diferenciados a partir de las medidas: de la dependencia térmica de la histéresis bajo campos magnéticos saturantes y de la imanación frente a la temperatura (curvas ZFC/FC). La T_p , obtenida de las curvas ZFC/FC, aumenta según la X_{Co} y por debajo de ésta temperatura las muestras presentan ferromagnetismo a campos bajos. Las curvas ZFC de las muestras del GI presentan un pico bien diferenciado y estrecho indicando un tamaño de nanopartícula pequeño al situarse este pico a temperaturas bajas y una distribución de tamaños pequeña al tratarse de un pico estrecho.

Al aumentar X_{Co} desde las muestras más diluidas (GI) hasta las más densas (GIII) se observa, a partir de las curvas ZFC/FC, que la T_p de cada muestra se desplaza a temperaturas más altas y la forma del pico se ensancha indicando un aumento: del tamaño de las nanopartículas, de la distribución de tamaños de estas y de las interacciones, llegando a valores de X_{Co} entorno al 0.3 donde se observa claramente el umbral de percolación magnética a partir del cual las muestras presentan un desplazamiento en los ciclos de histéresis.

La inversión de la imanación (medida por T^*) de las muestras del GI ocurre por mecanismos que son esencialmente intrapartícula mientras que en las muestras de X_{Co} superiores influyen significativamente en los procesos de inversión la presencia de las partículas vecinas. Por otro lado el aumento de T_p está ligado al aumento del rango de temperatura donde las muestras presentan orden (al menos parcialmente) ferromagnético.

En el capítulo 5 y capítulo 6 se realiza un estudio en profundidad del GI y el GIII respectivamente.

Referencias:

- ¹ S Morup and E Tronc, *Physical Review Letters* **72** (20), 3278 (1994).
- ² CL Chien, *J. Appl. Phys.* **69** (8), 5267 (1991).
- ³ S Bedanta and W Kleemann, *Journal of Physics D-Applied Physics* **42** (1) (2009).
- ⁴ JL Dormann, R Cherkaoui, L Spinu, M Nogues, F Lucari, F D'Orazio, D Fiorani, A Garcia, E Tronc, and JP Jolivet, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **187** (2), L139 (1998).
- ⁵ JR CHILDRESS and CL CHIEN, *Physical Review B* **43** (10), 8089 (1991).
- ⁶ A HUTTEN and G THOMAS, *Ultramicroscopy* **52** (3-4), 581 (1993).
- ⁷ J Nogues, J Sort, V Langlais, S Doppiu, B Dieny, JS Munoz, S Surinach, MD Baro, S Stoyanov, and Y Zhang, *International Journal of Nanotechnology* **2** (1-2), 23 (2005).
- ⁸ D Fiorani, L Del Bianco, AM Testa, and KN Trohidou, *Physical Review B* **73** (9) (2006).
- ⁹ JA De Toro, JP Andres, JA Gonzalez, P Muniz, T Munoz, PS Normile, and JM Riveiro, *Physical Review B* **73** (9) (2006).
- ¹⁰ MN BAIBICH, JM BROTO, A FERT, FN VANDAU, F PETROFF, P EITENNE, G CREUZET, A FRIEDERICH, and J CHAZELAS, *Physical Review Letters* **61** (21), 2472 (1988).
- ¹¹ S Mitani, H Fujimori, and S Ohnuma, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **177**, 919 (1998).
- ¹² JC Denardin, M Knobel, XX Zhang, and AB Pakhomov, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **262** (1), 15 (2003).
- ¹³ JW Shih, *Physical Review* **38** (11), 2051 (1931).
- ¹⁴ WC Elmore, *Physical Review* **54** (12), 1092 (1938).
- ¹⁵ WC Elmore, *Physical Review* **54** (4), 309 (1938).
- ¹⁶ C Kittle, *Physical Review* **70**, 965 (1946).
- ¹⁷ L NEEL, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* **228** (8), 664 (1949).
- ¹⁸ L NEEL, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* **228** (14), 1210 (1949).
- ¹⁹ B.D. Cullity, *Introduction to Magnetic Materials*. (Addison-Wesley Publishing Co., 1972).
- ²⁰ CP BEAN, RW DEBLOIS, and LB NESBITT, *J. Appl. Phys.* **30** (12), 1976 (1959).
- ²¹ M Knobel, WC Nunes, LM Socolovsky, E De Biasi, JM Vargas, and JC Denardin, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **8** (6), 2836 (2008).
- ²² P Allia, M Coisson, M Knobel, P Tiberto, and F Vinai, *Physical Review B* **60** (17), 12207 (1999).
- ²³ M Khalid, A Setzer, M Ziese, P Esquinazi, D Spemann, A Poppl, and E Goering, *Physical Review B* **81** (21) (2010).
- ²⁴ R. Loloee, P. A. Schroeder, W. P. Pratt, J. Bass, and A. Fert, *Physica B* **204** (1-4), 274 (1995).

- 25 EAM Vanalphen and WJM Dejonge, *Physical Review B* **51** (13), 8182 (1995).
- 26 CH LEE, H HE, FJ LAMELAS, W VAVRA, C UHER, and R CLARKE, *Physical Review B* **42** (1), 1066 (1990).
- 27 S Girod, M Gottwald, S Andrieu, S Mangin, J McCord, EE Fullerton, JML Beaujour, BJ Krishnatreya, and AD Kent, *Applied Physics Letters* **94** (26) (2009).
- 28 F Luis, JM Torres, LM Garcia, J Bartolome, J Stankiewicz, F Petroff, F Fetta, JL Maurice, and A Vaures, *Physical Review B* **65** (9) (2002).
- 29 EC Stoner and EP Wohlfarth, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **240** (826), 599 (1948).
- 30 S ARAKI and Y NARUMIYA, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **126** (1-3), 521 (1993).
- 31 K Tobari, M Ohtake, K Nagano, and M Futamoto, *Japanese Journal of Applied Physics* **50** (7) (2011).
- 32 F Cebollada, A Hernando-Maneru, A Hernando, C Martinez-Boubeta, A Cebollada, and JM Gonzalez, *Physical Review B* **66** (17) (2002).
- 33 K Chen, R Fromter, S Rossler, N Mikuszeit, and HP Oepen, *Physical Review B* **86** (5) (2012).
- 34 M Ohtake, O Yabuhara, J Higuchi, and M Futamoto, *J. Appl. Phys.* **109** (7) (2011).
- 35 JL DORMANN, JL Dormann, and D Fiorani, *Magnetic Properties of Fine Particles*, 115 (1992).
- 36 M El-Hilo, RW Chantrell, and K O'Grady, *J. Appl. Phys.* **84** (9), 5114 (1998).
- 37 C Binns, MJ Maher, QA Pankhurst, D Kechrakos, and KN Trohidou, *Physical Review B* **66** (18) (2002).
- 38 LM Socolovsky, CLP Oliveira, JC Denardin, M Knobel, and IL Torriani, *Physical Review B* **72** (18) (2005).
- 39 J Alonso, ML Fdez-Gubieda, JM Barandiaran, A Svalov, LF Barquin, DA Venero, and I Orue, *Physical Review B* **82** (5) (2010).
- 40 A Malinowski, VL Bezusyy, R Minikayev, P Dziawa, Y Syryanyy, and M Sawicki, *Physical Review B* **84** (2) (2011).
- 41 W. C. Nunes, L. M. Socolovsky, E. De BIASI, J. M. Vargas, J. C. Denardin, and M. Knobel, *Journal of nanoscience and nanotechnology* **8** (6), 2836 (2008).
- 42 WC Nunes, WSD Folly, JP Sinnecker, and MA Novak, *Physical Review B* **70** (1) (2004).
- 43 WC Nunes, F Cebollada, M Knobel, and D Zanchet, *J. Appl. Phys.* **99** (8) (2006).
- 44 CP Bean, JD Livingston, and DS Rodbell, *Journal De Physique Et Le Radium* **20** (2-3), 298 (1959).
- 45 B Rellinghaus, S Stappert, M Acet, and EF Wassermann, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **266** (1-2), 142 (2003).

Capítulo 5: Caracterización magnética detallada:
Grupo I de multicapas.

Capítulo 5: Caracterización magnética detallada: Grupo I de multicapas.

A partir de los resultados y conclusiones del capítulo 4, y tras esa primera clasificación del comportamiento magnético general del conjunto completo de multicapas, se ha considerado procedente abordar una caracterización magnética más amplia, para profundizar en el análisis de los distintos grupos de muestras observados. Dicha caracterización, que incluye otros tipos de técnicas y medidas, se ha centrado en muestras seleccionadas de cada grupo, especialmente del grupo I (en este capítulo) y del grupo III (en el siguiente capítulo).

De cara a esta segunda fase del estudio magnético hay que tener en cuenta que las curvas ZFC-FC de susceptibilidad en función de la temperatura y los ciclos M -vs- H del capítulo 4 han puesto de manifiesto -en varias de las multicapas- una fenomenología típica de sistemas de nanopartículas (NPs) magnéticas interactivas, señalando posibles comportamientos de tipo superparamagnético con interacciones (ISPM), o incluso tipo vidrio de spin (*spin glass-like* o *SG-like*). Por ello, antes de pasar a los resultados de esta 2ª fase, se introducirán los sistemas vidrio de espín y distintas fenomenologías *SG-like* reportadas en la bibliografía para distribuciones de nanopartículas y para ciertos tipos de multicapas magnéticas, así como algunas medidas, experimentos y predicciones teóricas específicas para estos sistemas.

5.1 Introducción: comportamientos tipo vidrio de espín.

Los materiales tipo vidrio de espín constituyen una amplia y variada familia, que ha generado una intensa investigación experimental y teórica a lo largo de varias décadas, para intentar explicar su rica fenomenología.¹⁻⁵ En estos sistemas se produce un congelamiento aleatorio, pero colectivo, de los espines (o los momentos magnéticos) a una temperatura bien definida, T_f (*freezing temperature*), por debajo de la cual aparece un estado metaestable que es el llamado “vidrio de espín”.³ Dicho estado, donde los espines se encuentran congelados con orientaciones desordenadas,¹ resulta muy distinto del estado desordenado que se observa a temperaturas superiores.⁵ Según la descripción de J.A. Mydosh, en su libro de 1993 sobre este tipo de sistemas,³ el vidrio de espín se consideraba un nuevo estado del magnetismo, diferente de las fases con orden a largo alcance ferromagnéticas (F) y antiferromagnéticas (AF), pero con cierta similitud respecto a ellas, en cuanto que, en su estado “congelado”, tiene también una naturaleza colectiva. Los ingredientes necesarios para este tipo de orden magnético que constituye el vidrio de espín son:³

- i) “*desorden*”, referido a que exista una distribución *aleatoria*, ya sea de los espines (o momentos magnéticos locales), o del signo y/o magnitud de las interacciones magnéticas entre próximos vecinos, etc;
- ii) “*frustración*”, que requiere a su vez “*competición de interacciones magnéticas*”, de modo que no haya una configuración única de espines o momentos magnéticos que minimice todas las interacciones. En este contexto se habla de interacciones ferromagnéticas (F) o antiferromagnéticas (AF) en cuanto que favorecen alineamientos paralelos o antiparalelos de los espines, respectivamente.

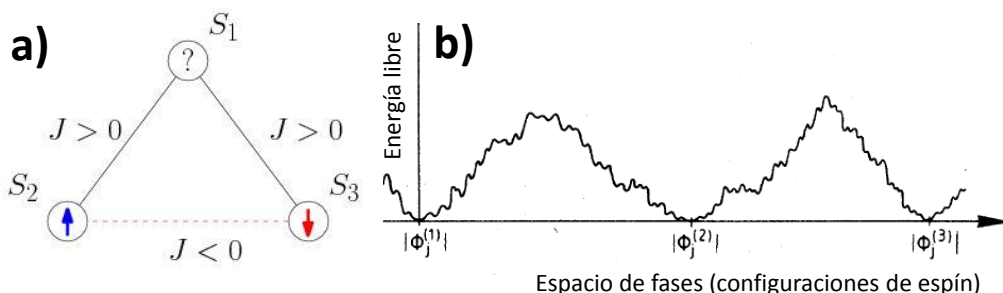


Figura 5.1. a) Frustración en una red triangular de espines de Ising con una configuración de acoplo AF a los vecinos más próximos. **b)** Esquema ilustrativo del “escenario multivalle” típicamente obtenido en un vidrio de espín al representar la energía libre del sistema frente a una coordenada del espacio de fase.^{4,6}

La Figura 5.1.a ilustra el concepto de frustración magnética en un caso sencillo: una red triangular con espines de Ising (cada espín sólo tiene dos posibles orientaciones: arriba/abajo; $S_i = \pm 1$).² La frustración ocurre en cuanto que no es posible orientar, por ejemplo, el espín S_i de forma que se minimicen simultáneamente sus interacciones AF ($J < 0$) con sus dos vecinos más próximos.⁵ Existen así seis estados con igual grado de frustración, y por tanto, con la misma energía (estados degenerados). Es importante señalar que sólo la frustración no basta para que haya un vidrio de espín; se necesita añadir aleatoriedad o desorden: una red triangular regular con acoplo AF (Figura 5.1.a) no exhibiría la transición de congelamiento cooperativo propia de un vidrio de espín, pues está *completamente* frustrada, por lo que hay una *degeneración total* en el estado de equilibrio, lo que inhibe un posible congelamiento colectivo a bajas temperaturas.³

La competición de interacciones entre momentos magnéticos distribuidos aleatoriamente produce frustración magnética y una función de energía libre, típica de un vidrio de espin, con muchos mínimos de energía locales y estados *quasi-degenerados* (Figura 5.1.b).^{4,6} Los numerosos estados metaestables *quasi-degenerados* en que puede quedar atrapado el vidrio de espín durante el proceso de enfriamiento, le confieren una dinámica compleja con un amplio espectro de tiempos de relajación.^{3,4}

Se han propuesto diversos modelos para describir el estado de vidrio de espín,³⁻⁵ entre los que cabe citar los iniciales de Edward-Anderson (EA) y de Sherrington-Kirpatrick (SK), y más tarde, los llamados “*hierarchical model*”, “*droplet model*” y “*fractal-cluster model*”. Algunos aspectos derivados de estos modelos se introducirán brevemente después, en relación a los experimentos realizados.

5.1.1 Vidrios de espín canónicos (*Spin Glass*).

Los vidrios de espín canónicos (SG) están constituidos por metales nobles (Au, Ag, Cu, Pt,...) en cuya red cristalina hay impurezas magnéticas (átomos de metales de transición 3d, como Co, Fe, Mn, etc) distribuidas al azar y con concentraciones reducidas ($\approx 1\%-5\%$). A altas temperaturas se comportan como paramagnéticos, y es al bajar la temperatura cuando puede aparecer la fase SG.

La denominación “*vidrio de espín*” fue sugerida por B.R. Coles en 1970 precisamente para describir el comportamiento de algunos materiales de este grupo.³ Se trataba de aleaciones diluidas AuCo (con bajas concentraciones de Co), que mostraban fuertes irreversibilidades y una relajación quasi-logarítmica en la respuesta magnética a bajas temperaturas. Tales características, similares a las reportadas antes para otras aleaciones magnéticas diluidas,⁷ y los llamativos resultados^{8,9} obtenidos en aleaciones diluidas AuFe, estimularon enormemente la investigación en estos materiales. En el sistema AuFe se observó^{8,9} que la susceptibilidad AC a bajo campo presentaba un pico muy marcado y abrupto a bajas T (que sugería una transición de fase de segundo orden y recordaba a las transiciones antiferromagnéticas, AF), pero las medidas de difracción no mostraban reflexiones de Bragg magnéticas (en contraste a lo que ocurría en las transiciones AF). Los numerosos trabajos posteriores confirmaron observaciones similares, no sólo en otras aleaciones diluidas como CuMn,^{10,11} sino en una gran diversidad de materiales, e intentaron determinar si realmente había una transición de fase termodinámica y qué nuevo orden magnético se desarrollaba.^{1,3-5}

La primera publicación teórica que predice una transición de fase en estos sistemas corresponde a Adkins-Rivier (1974), seguida en 1975 por la ya famosa de **Edwards-Anderson** (EA), en la que proponen su modelo de vidrios de espín basándose en una teoría de campo medio (MFT; *mean field theory*).⁴ Según el modelo EA: cada espín S_i (en la posición i) quedaría congelado en una dirección, cuya orientación sería aleatoria a lo largo de la distribución de posiciones; existiría una transición de fase desde el estado paramagnético al SG, y el correspondiente parámetro de orden q del estado SG no sería de tipo espacial, sino temporal, pues al no haber orden regular a largo alcance en SG, no podían usarse los parámetros de orden convencionales que reflejan correlaciones espaciales.³ Así, para espines de Ising y $T < T_f$, se consideró una función de autocorrelación temporal: $q = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle \langle S_i(0) \cdot S_i(t) \rangle_T \rangle_C$, que en sistemas con ergodi-

cidad⁴ quedaría: $q = \langle \langle S_i \rangle_T^2 \rangle_C$, siendo $q = 1$ para $T = 0$ y $q \rightarrow 0$ para $T \rightarrow T_f$; los corchetes interiores $\langle \rangle_T$ representan el llamado promedio térmico (*thermal average*), que se realiza primero, y los corchetes externos $\langle \rangle_C$ el promedio configuracional (sobre la distribución de configuraciones de espín).^{3,4}

La **interacción RKKY** (Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida) es la principal en un vidrio de espín canónico. Los electrones de conducción de las aleaciones magnéticas dan lugar a esta interacción de canje indirecto, con hamiltoniano: $\mathcal{H} = J_{\text{RKKY}}(r) S_i \cdot S_j$.

Una impureza magnética (es decir, un momento magnético local o espín S_i) que está embebida en un mar de electrones de conducción con espines itinerantes $s(r)$, produce una oscilación amortiguada en la susceptibilidad de dichos electrones,³ de modo que el acoplo entre los espines o momentos magnéticos de dos impurezas (S_i y S_j) separadas por una distancia r , viene determinado por:

$$J_{\text{RKKY}}(r) = 6\pi Z J^2 N(E_F) \left[\frac{\sin(2k_F r)}{(2k_F r)^4} - \frac{\cos(2k_F r)}{(2k_F r)^3} \right] \quad (5.i)$$

siendo Z el n° de electrones de conducción por átomo, J la constante de canje s-d, $N(E_F)$ la densidad de estados al nivel de Fermi, y k_F el momento de Fermi. Ya que para grandes distancias $J_{\text{RKKY}}(r)$ varía aproximadamente como $1/r^3$, el amortiguamiento es lo suficientemente lento para permitir que esta interacción de largo alcance llegue de forma efectiva a varios momentos magnéticos vecinos.

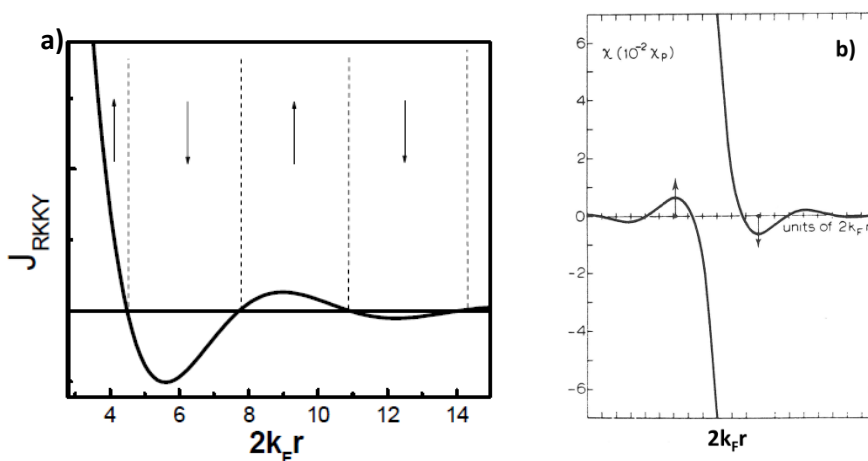


Figura 5.2. *a)* Variación de la interacción de canje RKKY en función de la distancia (r), alternando regiones de polarización positiva y negativa.⁶ *b)* Acoplo antiparalelo de dos espines interaccionando con canje RKKY.³

El comportamiento oscilatorio de la interacción RKKY (Figura 5.2.a) posibilita alineamientos paralelos o antiparalelos (acoplos tipo F o AF) de los espines (o de los momentos magnéticos) según el signo de $J(r)$ sea positivo o negativo, respectivamente.

Cada impureza magnética produce su propia polarización RKKY y tales polarizaciones (mediadas por electrones de conducción) solapan, estableciendo un acoplo paralelo o antiparalelo de los espines; este último caso es el que se muestra en la [Figura 5.2.b](#).

De forma similar a lo indicado antes respecto a la frustración ([Figura 5.1.a](#)) en redes ordenadas de espines (que no son vidrios de espín), la interacción RKKY no produce por sí sola, en general, un vidrio de espín. Si los espines de las impurezas están ordenados formando cierta superred dentro de la matriz es posible obtener estados ordenados, ya sean tipo ferromagnético o antiferromagnético. La frustración requerida para un vidrio de espín aparece al combinar la interacción RKKY con desorden en la distribución espacial de los espines, y esto ocurre, por ejemplo, en los vidrios de espín canónicos, pues la distribución aleatoria de posiciones de las impurezas magnéticas conduce a una distribución aleatoria de intensidades y direcciones en los acoplos locales entre espines.

- **Dinámica y fenomenología característica en sistemas SG.**

Resulta instructivo describir, aunque sea de manera muy sencilla, la evolución de un vidrio de espín canónico al reducir la temperatura,³ desde valores muy altos hasta inferiores a la temperatura de transición o “freezing” (T_f), y examinar cómo esto afecta a la dinámica del sistema. Frustración y desorden, unidos a cierta anisotropía local, son factores clave en este contexto.

A temperaturas muy altas ($T \gg T_f$), el sistema se comporta como una colección de espines paramagnéticos independientes, rotando rápidamente (fluctuaciones térmicas). Al reducir T , muchos de los espines que estaban posicionados al azar y rotando libremente se agrupan en pequeñas unidades (“clusters”) localmente correlacionadas, cada una de las cuales tiende a rotar coherentemente. En principio, estos *clusters* o dominios podrían corresponder a momentos gigantes superparamagnéticos, o deberse a un solapamiento localizado de las interacciones RKKY. El resto de espines, los que se mantienen independientes, ayudan a transmitir las interacciones entre los *clusters*, permitiendo cambios en sus tiempos de respuesta y relajación.³

A medida que T se aproxima a T_f , la agitación térmica disminuye y el alcance efectivo de la interacción aumenta. El sistema busca el estado fundamental asociado a su particular distribución de espines e interacciones; tal configuración significa un conjunto de orientaciones aleatorias, generadas por la anisotropía local, en la que espines o “clusters” pueden quedar bloqueados. Sin embargo, a causa de la frustración, existen toda una serie de estados de equilibrio *quasi*-degenerados ([Figura 5.1.b](#)), de forma que en el proceso de enfriamiento, el sistema puede quedar atrapado en una configuración metaestable de una energía más alta que el estado fundamental.³

En este proceso, la distribución de probabilidad de los tiempos de relajación, que a temperaturas altas es muy estrecha y está centrada en la relajación paramagnética de Korringa (10^{-12} s), al bajar la temperatura se ensancha y desplaza a tiempos mayores, debido a las crecientes correlaciones (Figura 5.3). Para temperaturas próximas a T_f , la distribución experimenta un rápido desplazamiento a escalas de tiempo más grandes, por el mayor alcance de las interacciones en competición. A la T de transición (T_f), la distribución se extiende hacia tiempos aún mayores, de manera que puede decirse que el sistema está “congelado”. Al enfriar por debajo de T_f , los tiempos continúan creciendo, hacia valores incluso fuera del rango de medida (escenario estático).³

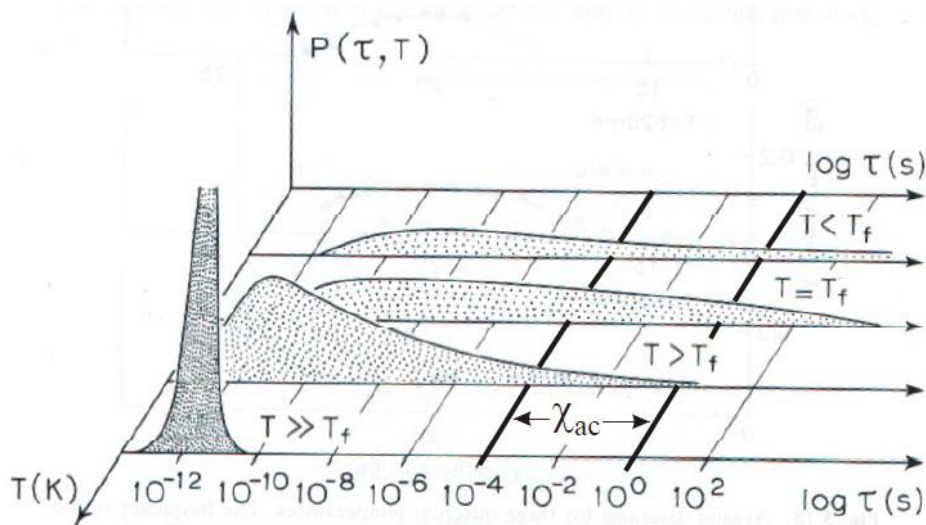


Figura 5.3. Representación esquemática de la distribución de probabilidad de los tiempos de relajación en un vidrio de espín,³ mostrando la evolución a medida que la temperatura disminuye, y cruza T_f (temperatura de transición). Las líneas más gruesas señalan la ventana de tiempo típica en experimentos de susceptibilidad AC.

A bajas temperaturas, el tiempo máximo de relajación depende pues fuertemente de la temperatura, mostrando un espectacular ensanchamiento cerca de la T de transición T_f . De hecho, una de las características de estos sistemas es que exhiben una dinámica crítica (*ralentización crítica*) en su transición a la fase de vidrio de espín.³⁻⁵ El tiempo máximo de relajación en vidrios de espín (a campo cero) diverge a una T finita en sistemas 3D, y a $T = 0$ en sistemas 2D. Cuando el sistema se aproxima a la transición, ese tiempo de relajación puede describirse con ciertos exponentes críticos en los modelos teóricos.^{4, 5} Dichos exponentes dan cuenta de la existencia de acoplamientos de momentos en regiones que tienen todas las dimensiones posibles compatibles con las del sistema, y que poseen vidas medias distribuidas en cualquier tiempo de observación del sistema, por grande que éste sea.

Los tiempos de relajación tan extremadamente amplios de los sistemas SG a $T \leq T_f$ posibilitan que el tiempo de relajación de la magnetización dependa de la historia de la muestra y tenga memoria de ella.¹² Los efectos de memoria inducidos por el “envejecimiento” magnético (donde la respuesta magnética depende, por ejemplo, de la cantidad de tiempo de espera en que el sistema permanece a una T dada, inferior a la de transición, antes de aplicar el campo magnético) son así también característicos de los vidrios de espín, asociados a su dinámica especial.^{12, 13}

- **Evolución de la fenomenología magnética al aumentar la concentración de impurezas magnéticas.**

Este es un tema frecuentemente investigado en las aleaciones magnéticas metálicas que presentan fases de vidrio de espín canónico (SG). La Figura 5.4 muestra los diferentes regímenes observados en estas aleaciones al aumentar la concentración de impurezas magnéticas, y el diagrama de fases reportado para una de estas aleaciones (AuFe), en función de la temperatura y la concentración.³

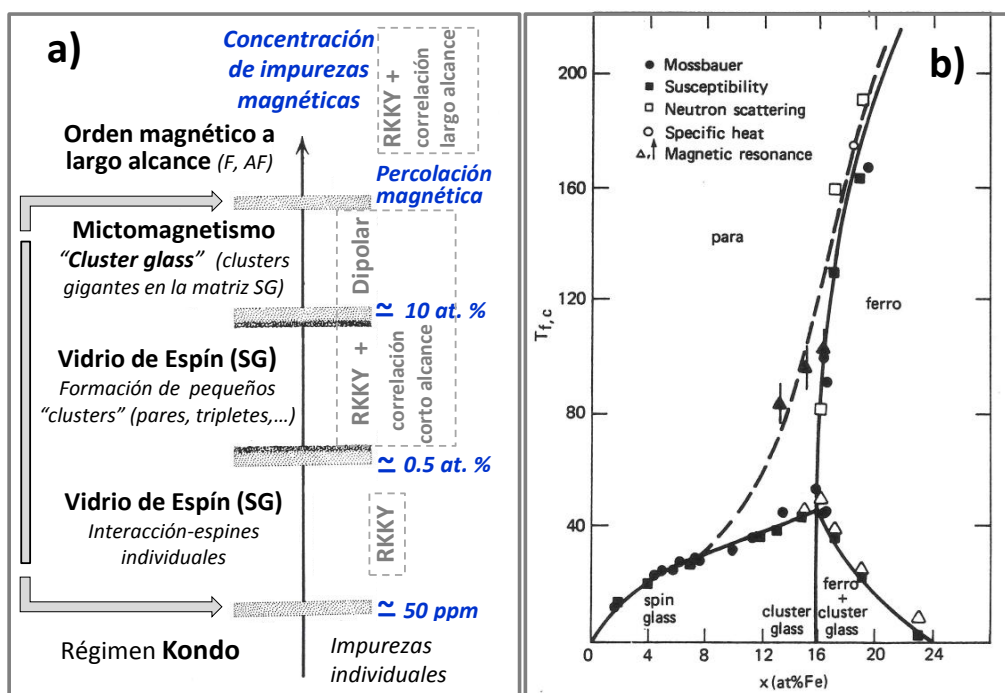


Figura 5.4. a) Esquema de los diferentes regímenes reportados para aleaciones que presentan fases SG, en función de la concentración de impurezas magnéticas.³ b) Diagrama de fases magnético determinado por Coles et al. (a partir de datos de varias técnicas experimentales) para aleaciones AuFe, al variar la temperatura y la concentración de impurezas (at%-Fe).³

Para las concentraciones de impurezas magnéticas extremadamente bajas (partes por millón, ppm), las impurezas están muy alejadas entre sí, y dado que la interacción RKKY entre espines individuales decae con la distancia como $(1/r)^3$, los espines pueden considerarse independientes. Lo relevante aquí es que la polarización de los electrones de conducción en torno a esas impurezas aisladas produce una disminución del momento magnético de estas impurezas aisladas (disminución debida al apantallamiento originado por electrones itinerantes; efecto Kondo), de modo que, por debajo de la T de Kondo, el momento efectivo prácticamente se anula y la impureza no aparece claramente como magnética. En estas condiciones (*régimen Kondo*) no se dan pues las fuertes interacciones entre los momentos de las impurezas que son necesarias para un vidrio de espín.³

Para concentraciones mayores (en el rango 50 ppm - 0.5 at. %), la interacción RKKY entre espines individuales posibilita ya la formación de vidrios de espín canónicos (SG). Al seguir aumentando la concentración, se empiezan a formar “clusters” o agrupamientos de espines, como se indicó en el apartado anterior. Estos “clusters” son inicialmente pequeños (pares, tripletes,...), manteniéndose en general el régimen SG hasta valores en torno al 10 at. %. A partir de ese rango se generan clusters de mayor tamaño en la matriz SG, cuyos momentos magnéticos (superespines) dominan el comportamiento del sistema, y las interacciones dipolares cobran relevancia; se habla entonces de *Mictomagnetismo* o “Cluster Glass”. Nótese que en todo el intervalo de concentraciones con comportamientos vidrio de espín (región marcada entre flechas en la Figura. 5.4 a) se produce un congelamiento aleatorio de los momentos/espines, caracterizado por un máximo pronunciado en la susceptibilidad.³

Finalmente, a concentraciones suficientemente altas se alcanza el límite de *percolación magnética*, entrando así en un régimen de orden a largo alcance --aunque inhomogéneo-- de tipo ferromagnético o antiferromagnético y con temperaturas de Curie o Néel (T_C , T_N) bien definidas.³

En algunos casos, como puede verse en la Figura 5.4 b. para la aleación AuFe, la fase ferromagnética coexiste en ciertas condiciones (bajas temperaturas y concentraciones por encima del límite de percolación) con una fase de tipo vidrio de espín, y se habla de “vidrio de espín re-entrante” (“*re-entrant spin glass*”).³

5.1.2. Fenomenologías “tipo vidrio de espín” en sistemas de nanopartículas (NPs) y en multicapas magnéticas.

Diversos comportamientos “tipo vidrio de espín” (SG-like) han sido reportados en materiales que contienen distribuciones de nanopartículas magnéticas (tanto sistemas granulares como multicapas).^{5,14-26} En estos materiales, además de los posibles espines atómicos (presentes en la matriz donde están embebidas las NPs, o en la superficie o corteza de las propias NPs), los momentos magnéticos de las partículas monodominio (superespines) pueden desempeñar un papel relevante.

Dependiendo del tipo e intensidad de las interacciones, así como de las características (estructura, composición, etc) de las NPs, se han reportado distintas fenomenologías SG-like; entre ellas:

- i) Congelamiento tipo SG, pero que no presenta una transición de fase real ni comportamiento crítico, de modo que no puede ser considerado estrictamente como un vidrio de espín.^{27,28,29} Las interacciones entre NPs en estos sistemas son, no obstante, lo suficientemente fuertes para producir un comportamiento cooperativo de los superespines.^{27,28,29} Se habla de “congelamiento tipo SG” en cuanto que el sistema muestra ciertas características típicas de los materiales SG, como un máximo pronunciado en las medidas ZFC de la susceptibilidad frente a la temperatura, o una dependencia con la frecuencia de esa temperatura de pico en medidas AC donde el tiempo de relajación puede describirse con la fórmula de Vogel-Fulcher, pero no con la de Néel-Brown. Este comportamiento ha sido por ejemplo reportado en NPs de Fe dispersas en una matriz de alúmina amorfa.²⁹
- ii) “*Super Spin Glass*” (SSG): “vidrio de superespines”, o “vidrio de macroespines”, en ocasiones también denominado “supervidrio de espín”. Describe una situación análoga a la del vidrio de espín canónico (con transición de fase y comportamiento crítico), siendo los superespines de las NPs magnéticas los que desempeñan en SSG el papel análogo a los espines atómicos (impurezas magnéticas) en SG. Por su frecuencia en sistemas de NPs magnéticas,^{5,16,17,19-23,30} se amplían detalles de esta modalidad en un epígrafe aparte.
- iii) “*Surface Spin-Glass*”: fase de vidrio de espín en la superficie de las NPs. Sólo la región superficial de las NPs experimenta una transición a un estado congelado tipo vidrio de espín por debajo de una temperatura dada, T_f , mientras que el interior de las NPs tiene comportamientos SPM (o ISPM) / “bloqueado” (según T sea superior / inferior a su T de bloqueo, T_b). Entre los primeros trabajos reportando esta fenomenología “*Surface SG-like*” podemos citar el de K. Kodama et al.¹⁴ en NPs de NiFe_2O_4 y el de B. Martínez et al.¹⁵ en NPs de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con altos cocientes

superficie/volumen; otros ejemplos posteriores son: NPs ultrafinas de NiFe_2O_4 ,^{31,32} nanopartículas de NiO ,³³ y NPs de $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ recubiertas de surfactante.³⁴ En NPs con estructura específica núcleo/corteza (“*core/shell*”), se identifica también esta fenomenología cuando el material de la corteza experimenta la transición de fase a un estado tipo vidrio de espín.

- iv) “*SSG-core/SG-shell*”: en este caso, tanto la región del núcleo como la corteza de las NPs (con estructura “*core/shell*”) experimentan transiciones a fases tipo vidrio de espín, cada una con su temperatura de congelamiento ($T_{f, shell}$, $T_{f, core}$) y su dinámica de espín independiente. En estos sistemas coexisten pues dos de los modos anteriores: un vidrio de super-espines (SSG) y una fase “*Surface SG-like*”, correspondientes respectivamente a los núcleos y a las capas externas de las NPs. Así ha sido reportado,¹⁸ por ejemplo, en distribuciones de NPs de $\text{Fe}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
- v) También se han reportado comportamientos *SG-like* en escenarios más complejos, por ejemplo en aleaciones granulares Fe-Ag,²⁵ cuando en la matriz metálica donde están embebidas las NPs de Fe (y Ag) se forma una intercara amorfa Fe-Ag, que contiene átomos de Fe y que, por debajo de cierta temperatura (T_{pl}), se comporta como un vidrio de espín; esta fase SG que rodea las NPs magnéticas, puede restringir/modificar las interacciones de canje entre ellas.²⁵

Es interesante reseñar que en algunos sistemas con las fenomenologías iii) - v) han sido reportados efectos de “*exchange bias*” (EB), por ejemplo, desplazamientos en los ciclos de histéresis para ciertas condiciones de medida (enfriamiento con campo aplicado, temperaturas por debajo de cierto valor, etc).^{15,18,25,32} Tales efectos han sido generalmente relacionados con la existencia de una *intercara* entre dos tipos fases: alineamientos ferrimagnéticos en el volumen o núcleo de las NPs / fase SG en la superficie de las NPs;^{15,32} fase SSG en el núcleo / fase SG en la corteza de las NPs;¹⁸ fase tipo FM en las NPs / fase *SG-like* en la matriz que rodea las NPs.²⁵

• Vidrio de superespines o de macroespines (“*Super Spin Glass*”, *SSG*):

El término “*Super Spin Glass*” se plantea en el contexto del comportamiento de sistemas con “super-espines” (o macro espines, asociados por ejemplo a NPs) cuando se estudia la fenomenología que pueden exhibir estos sistemas en función de la temperatura y de la concentración e interacciones de los superespines. Se habla entonces de: super-paramagnetismo (SPM), vidrio de super-espines o super-vidrio de espín (SSG), super-ferromagnetismo (SFM), etc.^{5,35}

El grupo de S. Morup proponía ya estas denominaciones en 1983, en sus trabajos sobre microcristales interactivos de goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$),³⁵ y en ese mismo contexto de superespines señalaba después,³⁰ en este caso para NPs de óxido de Fe (maghemita),

que la transición observada al reducir la temperatura por debajo de cierto valor tenía lugar desde un estado SPM a una fase tipo vidrio de espín, en la cual los momentos de las NPs se congelarían colectivamente en orientaciones al azar (fase SSG), remarcando así la analogía con la transición desde un paramagnético (PM) a un vidrio de espín canónico (SG). Incluso cuando el término SSG no tenía un uso tan general como actualmente,⁵ el concepto sí había sido en cierta forma considerado³ y se hablaba de “mictomagnetismo” o “*cluster glass*” cuando grandes *clusters* (con muchos espines correlacionados) dominaban el comportamiento magnético del sistema.

La **interacción dipolar** es la dominante en los sistemas SSG. El hamiltoniano de esta interacción magnética clásica de largo alcance es:

$$\mathcal{H}_{i,j}^{\text{dip}} = [\mu_i \cdot \mu_j - 3 (\mu_i \cdot r_{ij}) (\mu_j \cdot r_{ij})] / r_{ij}^3 \quad (5.ii)$$

donde μ_i , μ_j denotan los momentos magnéticos (superespines) de las NPs que interactúan.³ El hamiltoniano, como en el caso RKKY, tiene una dependencia $(1/r_{ij})^3$ con la distancia y puede generar alineamientos paralelos o antiparalelos de los momentos (y, por tanto, competición de interacciones, tipo FM / AFM). Mientras que en la interacción RKKY el signo cambia con la distancia, en la dipolar el signo varía dependiendo de la orientación relativa de los momentos (si están orientados en la misma dirección que r_{ij} , se acoplan paralelamente, y si son perpendiculares a r_{ij} , se acoplan antiparalelamente). Esto introduce una dependencia angular en el acoplo que no estaba presente en la interacción RKKY, y hace que la anisotropía magnética tenga en este caso un papel más relevante.³

En principio, ambos tipos de interacción (RKKY y dipolar) estarían presentes en sistemas SG y SSG, pero mientras que en un vidrio de espín canónico (SG) la interacción dipolar es demasiado débil (temperaturas de orden en el rango de mK), en el caso SSG sí resulta significativa (T de orden de decenas de Kelvin), pues involucra a los momentos magnéticos de las NPs, cuyos valores son ya típicamente de miles o incluso cientos de miles de magnetones de Bohr (μ_B);³⁰ por ejemplo, los cálculos⁵ de interacción dipolar para dos NPs con momentos de $3000 \mu_B$, separadas 6 nm, indican: $E_{d-d}/k_B = 26$ K. Por tanto, y según muestran los cálculos de Altbir et al.,³⁶ cuando el tamaño de las NPs es > 1 nm, la interacción RKKY para unas pocas distancias interatómicas resulta despreciable, comparada con la dipolar. Para el caso, menos común, de sistemas SSG con NPs de momentos magnéticos de cientos de μ_B , embebidas en una matriz metálica, ambos tipos de interacción pueden ser relevantes.³⁷ Hay que tener en cuenta que la mayoría de los comportamientos SSG reportados en sistemas granulares corresponden a NPs dispersas en medios aislantes y diamagnéticos (disolventes/fluidos congelados, matrices sólidas aislantes), pero cuando las NPs están

embebidas en una matriz metálica, la interacción RKKY puede desempeñar un papel más importante.^{27, 37} Por ejemplo, se ha planteado que la presencia de átomos individuales de las especies magnéticas en la matriz metálica podría modificar de forma significativa la interacción RKKY entre las NPs magnéticas, o que en matrices paramagnéticas con alta susceptibilidad (Al, Cr, Pd,...), la polarización del material paramagnético por los superespines podría mediar la interacción.

La frustración en sistemas SSG está pues generalmente asociada a interacciones dipolo-dipolo entre los superespines de las NPs, mientras que el desorden se debe a una distribución aleatoria de las posiciones de las NPs, sus tamaños, o las orientaciones de los ejes de anisotropía locales.⁵

El comportamiento SSG se ha encontrado en una gran diversidad de sistemas materiales de NPs y láminas delgadas:

- Nanopartículas de distintos compuestos en ferrofluidos congelados: (Fe-C),^{5, 16} (γ -Fe₂O₃),^{5, 38, 39} (Fe₃N),^{5, 40, 41} y
- otros sistemas de NPs, tanto de óxidos: (Fe₃O₄),^{5, 42, 43, 44} (Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄),¹⁷ (γ -Fe₂O₃),⁴⁵ como de metales: composites de NPs de α -Fe y NPs de Au,¹⁹
- multicapas metal-aislante donde las capas metálicas son discontinuas o formadas por nanopartículas: (Co₈₀Fe₂₀/Al₂O₃),^{5, 20, 46-48} (Fe/Si₃N₄),²¹ (Co-NPs/ Al₂O₃),⁴⁹
- sistemas metálicos granulares: láminas delgadas de aleaciones (Fe_xAg_{100-x}),^{22, 23} aleaciones mecánicas nanogranulares (Fe₃₀Ag₄₀W₃₀),^{37, 39} distribuciones de NPs de Co embebidas en matriz de Mn.⁵⁰

En contraste con el amplio desarrollo teórico realizado para entender los vidrios de espín convencionales,^{3, 4} el comportamiento SSG no ha sido explicado todavía a un nivel similar, probablemente por su mayor complejidad. Buena parte de la descripción de sistemas SSG de NPs (incluyendo aleaciones granulares) se basa en observaciones fenomenológicas análogas a las características de los vidrios de espín en volumen, tipo SG: comportamiento de las curvas de imanación FC y ZFC frente a T,⁵ dependencia con la frecuencia del máximo observado en las medidas de la susceptibilidad magnética AC frente a la temperatura (T),^{5, 16, 17, 28, 43, 47, 37} efectos de envejecimiento y memoria,^{5, 16, 17, 38, 41, 43, 50} divergencia de la susceptibilidad no lineal,^{5, 20, 51} etc.

La dinámica crítica típica de los vidrios de espín (“ralentización crítica” de la velocidad de relajación) ha sido comprobada por ejemplo en numerosos sistemas SSG de NPs.^{5, 16, 17, 28, 37, 43, 47} También se ha mostrado en diversos sistemas SSG que la dependencia, con el campo magnético aplicado, de la temperatura del pico (o máximo) en las curvas de susceptibilidad ZFC vs *T* se ajusta bien a la definida por la línea de Almeida-Thouless (AT).^{17, 18, 20, 21, 43}

En este contexto es interesante señalar algunas diferencias significativas entre los vidrios de espín canónicos (SG) y los sistemas de NPs magnéticas monodominio con comportamientos tipo SSG; por ejemplo, al examinar su dinámica y, debido a la distribución de tamaños habitual en sistemas de NPs, la correspondiente distribución de energías de anisotropía implica una distribución de los tiempos de inversión de los momentos magnéticos de las NPs individuales.⁵¹ En los sistemas de NPs esos tiempos pueden variar muchos órdenes de magnitud (en función de los tamaños y anisotropía de las NPs,...) y dependen de la temperatura; sin embargo, en un vidrio de espín canónico (SG) el tiempo de inversión de los momentos magnéticos individuales (espines atómicos) es del orden de 10^{-13} segundos e independiente de la temperatura.⁵¹

Así, mientras que en los materiales SG todos los momentos magnéticos de las impurezas están dinámicamente activos, en los sistemas de NPs algunas partículas (de mayor tamaño) pueden estar bloqueadas en la ventana del tiempo de medida a una temperatura dada, actuando temporalmente (mientras están bloqueadas) como campos estáticos aleatorios.⁵²

En relación con ello, diversos autores han señalado que, para observar la dinámica crítica típica de un vidrio de espín en estos sistemas de NPs, el tiempo de relajación característico asociado a la dinámica del sistema de NPs debe ser mayor que cualquiera de las escalas de tiempo de relajación de las partículas individuales, lo que implica restricciones en los tamaños o en la distribución de tamaños de las NPs.⁵²

- **Evolución de la fenomenología magnética en función de la concentración de nanopartículas magnéticas.**

Al examinar el comportamiento magnético con la concentración de las NPs en estos sistemas, numerosos trabajos han reportado una evolución análoga a la de los sistemas SG con la concentración de impurezas magnéticas, ilustrada en ocasiones mediante diagramas como los de la [Figura 5.5](#), en función de la T y la concentración de NPs.

Para concentraciones de NPs monodominio muy bajas (sistemas muy diluidos) y T suficientemente altas, se encuentran comportamientos tipo *superparamagnético* (SPM) pues las NPs están tan separadas que pueden considerarse como no interactivas. Cuando la concentración de NPs aumenta, de modo que su interacción dipolar ya no puede despreciarse, la dinámica del sistema queda afectada. Si las interacciones son aún suficientemente débiles, la dinámica de cada momento magnético (cada NP) puede ser todavía considerada individualmente, aunque introduciendo el efecto de la interacción como una modificación de la barrera de energía característica de cada nanopartícula (*SPM con interacciones* o ISPM), que modifica a su vez los tiempos de relajación y energías de activación del sistema.^{5,27,28,44}

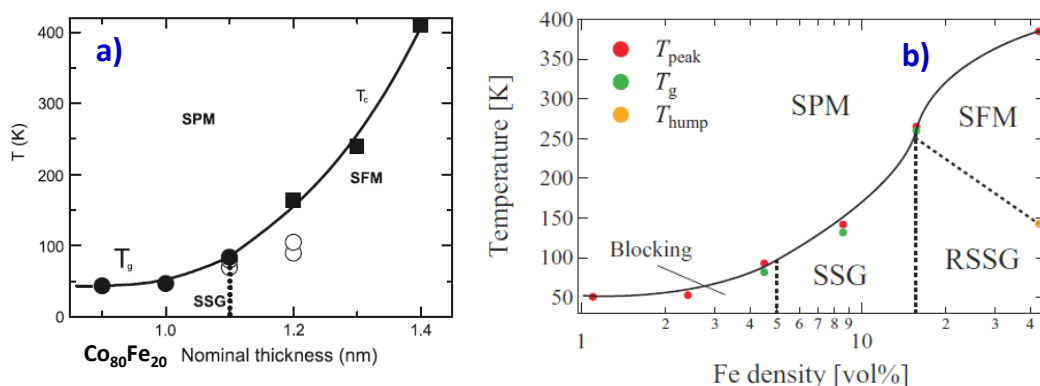


Figura 5.5. Diagramas de fases magnéticos reportados para **a)** Multicapas $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$,²⁷ **b)** NPs de $\alpha\text{-Fe}$ y de Au,¹⁹ ilustrando distintos comportamientos observados en función de la temperatura de medida y la concentración de NPs magnéticas (espesor de $\text{Co}_{80}\text{Fe}_{20}$ en caso **a)**).

A concentraciones de NPs suficientemente altas, la interacción entre los superespines puede ya tener efectos muy significativos en la dinámica de espín del sistema, produciendo a bajas temperaturas un estado colectivo (*vidrio de superespines*, SSG), antes descrito, con fenomenología similar a la de los vidrios de espín en volumen, y totalmente diferente al bloqueo de las NPs individuales.^{5,27,28,44}

Para concentraciones de NPs todavía mayores, pero aún por debajo del límite de percolación para la conducción eléctrica, las interacciones entre las NPs pueden llegar a ser tan fuertes que pueden dar lugar a un nuevo tipo de fenomenología colectiva denominada “*Superferromagnetismo*” (SFM),^{5,27,46} con correlaciones de tipo ferromagnético (FM) entre los supermomentos de las NPs. Esta fenomenología, diferente de la SSG, ha sido reportada en sistemas de NPs metálicas,¹⁹ multicapas discontinuas metal/aislante,^{5, 21, 27,46,53} y capas delgadas de aleaciones granulares (en este último caso, $\text{Fe}_x\text{Ag}_{100-x}$, para concentraciones por encima del límite de percolación magnética).²² Según varios trabajos, los dominios SFM en conjuntos de NPs no percoladas físicamente podrían considerarse similares a los ferromagnéticos (FM), aunque con varias diferencias importantes; por ejemplo, en SFM los superespines de las NPs monodominio reemplazarían a los espines atómicos en los dominios FM.⁵

Hay que señalar, no obstante, que se han reportado asimismo estudios de multicapas y distribuciones de NPs en los que, al aumentar el espesor de las capas magnéticas o la concentración/interacción de las NPs magnéticas, no se observan los comportamientos SSG, ni SFM, sino tipo SPM con interacciones, ferromagnético, etc.^{54,55,56,57,58}

5.1.3 Susceptibilidad AC, línea AT y gráficos de Henkel.

Distintas medidas experimentales y predicciones teóricas han sido reportadas en la bibliografía para analizar si determinadas aleaciones metálicas diluidas, granulares, o en general sistemas de partículas magnéticas interactivas, presentan comportamientos colectivos característicos de los vidrios de espín (sean fenomenologías SG o SG-like). Introducimos brevemente a continuación tres de ellas, que han sido consideradas en este trabajo al estudiar esos aspectos en las multicapas del grupo I (las más diluidas de todo el rango analizado). Se trata de las medidas de susceptibilidad AC, la línea de Almeida-Thoules en diagramas H - T , y los gráficos de Henkel.

a) Susceptibilidad AC

En las medidas de susceptibilidad AC (χ_{ac}) se aplica un campo alterno de pequeña amplitud ($H_0 \sim 1$ Oe) y frecuencia angular ω , a veces superpuesto con un campo DC. El momento de la muestra es así dependiente del tiempo, lo que, junto con la posibilidad de variar la frecuencia, posibilita obtener información sobre la dinámica magnética del sistema, que no es accesible en las medidas de imanación DC.

En el límite de baja frecuencia, donde las medidas AC son más similares a las de DC, el momento magnético de la muestra sigue la curva de imanación $M(H)$ que se obtendría con magnetometría DC, de modo que, asumiendo una respuesta lineal (como es razonable, por la pequeña amplitud del campo de excitación), resultaría:

$$M_{ac} = (dM/dH)H_0 \sin(\omega t) \quad (5.iii)$$

siendo (dM/dH) , pendiente de la curva de magnetización $M(H)$, la susceptibilidad χ_{ac} .

A frecuencias altas, el momento AC de la muestra no puede seguir la curva DC de magnetización, $M(H)$, debido a los efectos dinámicos en el material (de ahí el nombre de “susceptibilidad dinámica”), produciéndose un retraso en la respuesta. Las medidas AC proporcionan pues no sólo información de la amplitud de la susceptibilidad (χ), sino también de la diferencia de fase (φ) respecto a la excitación, por lo que χ_{ac} puede describirse considerando una componente “en fase” (de amplitud χ') y otra “en cuadratura” (de amplitud χ''), también llamadas componentes real e imaginaria, o de dispersión y absorción, respectivamente. La componente imaginaria indica procesos disipativos y su presencia implica que los procesos de relajación afectan a la medida.³

$$\chi_{ac} = \chi e^{i(\omega t + \varphi)} = (\chi \cos \varphi + i\chi \sin \varphi) e^{i\omega t} = (\chi' + i\chi'') e^{i\omega t} \quad (5.iv)$$

Tanto χ' como χ'' son muy sensibles a cambios de fase termodinámicos, por lo que se usan frecuentemente para medir temperaturas de transición de materiales.

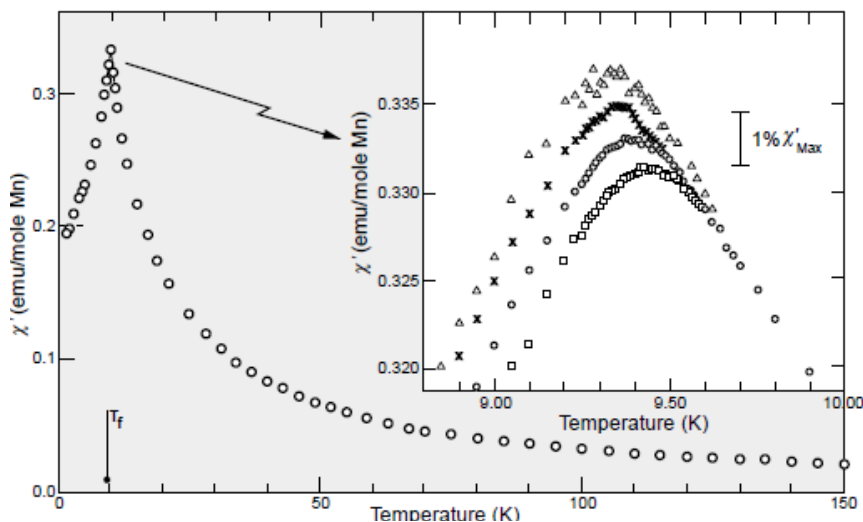


Figura 5.6. Parte real de la susceptibilidad AC (χ') frente a la temperatura en aleaciones diluidas CuMn (~ 1 at% Mn). Inset: ampliación de la zona cercana al máximo en T_f para distintas frecuencias del campo AC: 2.6Hz (Δ) - 1.33kHz (\square); ($\Gamma = 0.005$).^{3,11}

En los vidrios de espín canónicos (SG), medidas ZFC realizadas con magnetometría AC en las que se representa la componente χ' frente a la temperatura, han sido frecuentemente empleadas para determinar la temperatura de transición o “freezing temperature” (T_f).³ Como puede verse en la Figura 5.6, correspondiente a la aleación diluida CuMn,¹¹ las curvas $\chi'(T)$ presentan un pico o máximo pronunciado en la región cercana a la temperatura de transición T_f , y además, la posición de ese máximo (T_p) depende de la frecuencia.³

El intervalo de frecuencias empleado habitualmente en estos experimentos es de 0.1 Hz a 10 kHz, aunque se ha comprobado que la frecuencia sigue afectando a la posición del máximo para frecuencias mucho más altas.¹ En transiciones ferro- o antiferromagnéticas no se observa variación de la T de Curie o de Néel a estas frecuencias, siendo necesarios valores en el rango de los mega a gigahercios para apreciar variación en las temperaturas de transición de estos materiales con orden a largo alcance.³

La dependencia con la frecuencia de la posición del máximo (T_p) en las curvas $\chi'(T)$ ilustra también las diferencias entre la dinámica de un vidrio de espín canónico (SG) y de un sistema superparamagnético (SPM).

El parámetro Γ , definido³ como la variación relativa de T_p por década de ω , proporciona información de la sensibilidad de la posición de ese máximo (T_p) a las variaciones de la frecuencia:

$$\Gamma = [\Delta T_p / T_p] / \Delta \log_{10} \omega \quad (5.v)$$

Los valores de Γ obtenidos en vidrios de espín canónicos son bastante menores que los de sistemas SPM; valores típicos de Γ en SG son: 0.005 (CuMn),¹¹ 0.006 (AgMn), 0.010 (AuFe), situándose en general entre $\Gamma = 0.0045$ (AuMn) y 0.018 (NiMn) para sistemas SG,³ mientras que por ejemplo para $\alpha\text{-(Ho}_2\text{O}_3\text{)(B}_2\text{O}_3\text{)}$, conocido material SPM, se obtiene³ $\Gamma = 0.28$. Esta diferencia tan significativa en los valores de Γ ofrece un criterio, aunque sólo sea fenomenológico, para distinguir fácilmente comportamientos de uno u otro extremo (SG y SPM).³

Valores de Γ intermedios entre ambos rangos han sido reportados para materiales SG-like (vidrios de espín aislantes,³ aleaciones metálicas nanogranulares^{22,37} y conjuntos de NPs con comportamientos SSG^{17-19,21,43} y/o tipo vidrio de espín en la superficie o en la corteza,^{18,31} incluso NPs con cierto grado de congelamiento colectivo aunque sin transición de fase,^{19,29}), así como para sistemas de NPs que pueden describirse con modelos tipo SPM con interacciones débiles.^{19,21,59}

Por otro lado, diversos grupos han mostrado que la curva $\chi''(T)$ de los vidrios de espín exhibe efectos de memoria tras ciertos tratamientos térmicos (como por ejemplo, una parada a una temperatura dada durante el proceso de enfriamiento).^{5,38,60} Análisis pormenorizados de las componentes χ' y χ'' (algunos de los cuales se comentarán después, al aplicarlos en el estudio de las multicapas del grupo I) han sido frecuentemente empleados para caracterizar sistemas SG y SG-like, mostrando en éstos últimos la existencia de fenómenos típicos de materiales SG, como los de ralentización crítica, o los efectos de memoria y envejecimiento.^{3,5,16,17,21,31,37,38}

b) Diagramas H - T: Línea de Almeida-Thouless (AT).

Como ya se ha señalado, a raíz de los resultados obtenidos para la dependencia térmica de la susceptibilidad AC en aleaciones diluidas AuFe ^{8,9} y otros sistemas SG, se planteó la posibilidad de que existiera una transición de fase en estos sistemas. Y fue precisamente en el contexto del análisis de esa posibilidad a nivel teórico (aplicando teorías de campo medio, como es habitual para describir en primera aproximación las transiciones de fase de segundo orden), en el que se identificaron las llamadas “líneas críticas” en el plano H - T (campo magnético vs temperatura).^{3,4,61,62} La idea estimuló el interés por estudiar los “diagramas de fase H - T ” a nivel experimental, intentando verificar si se observaba esa fenomenología en los sistemas reales SG y SG-like.⁴ La primera de estas líneas críticas es la conocida como línea “de Almeida- Thouless” (AT).⁶¹ A continuación se introducen algunos detalles de lo que representa y del contexto teórico en que se desarrolló.

La teoría de campo medio (*mean field theory*, MFT) desarrollada en 1975 por Edwards-Anderson (EA) para los vidrios de espín⁶³ considera un hamiltoniano

estándar para una red 3D, regular en las posiciones y donde el desorden se introduce en la distribución de las interacciones de acoplo:^{3,4}

$$\mathcal{H} = -\sum_{\langle i,j \rangle} J_{ij} S_i S_j - \sum_i H_i S_i \quad (5.vi)$$

siendo: $S_i = \pm 1$ (espines de Ising), y J_{ij} las interacciones de acoplo entre los espines S_i y S_j (situados en las posiciones i y j). Estas interacciones se consideran variables independientes elegidas al azar según una distribución gaussiana de probabilidad $P(J_{ij})$. Dado que la energía libre F del sistema se determina a partir del logaritmo neperiano de la función de partición Z , resulta complicado calcular el promedio de F (o de $\ln Z$) a lo largo de la distribución $P(J_{ij})$ en un escenario como el de la fase SG, donde el desorden está congelado. Por ello se empleó la aproximación matemática denominada “*replica trick*” o “artificio de réplica” (de frecuente aplicación en la mecánica estadística de sistemas aleatorios):^{3,4}

$$\ln Z = \lim_{n \rightarrow 0} n^{-1} (Z^n - 1) \quad (5.vii)$$

Así el neperiano se calcula a partir de la función de partición de n réplicas del sistema, consideradas idénticas, Z^n , donde n es un número entero positivo. Suponiendo, para simplificar, que $H_i = 0$, y considerando (ver apartado 5.1.1) como parámetro de orden $q = \langle \langle S_i \rangle^2 \rangle_C$, se obtendría una expresión $F(q)$, de la que podría determinarse $q(T)$. Hay que reseñar, no obstante, la complejidad de las ecuaciones originales del modelo EA, que sólo son resolubles en los límites $T \rightarrow 0$ y $T \rightarrow T_f$.^{3,4} Un aspecto positivo del modelo EA es que predecía, por ejemplo, los picos obtenidos a la temperatura crítica T_f en las medidas de susceptibilidad;³ sin embargo, (por las limitaciones de su aproximación) el modelo dejaba sin explicación otras observaciones típicas de sistemas SG,⁶¹ como la sensibilidad de estos picos a la intensidad y frecuencia del campo magnético aplicado.

Sherrington y Kirkpatrick (SK) propusieron⁶⁴ una variante del modelo EA buscando que tuviera soluciones exactas. Ya que en ferromagnetismo la teoría MFT resultaba exacta en el límite de interacciones de rango infinito, el modelo propuesto por SK para el estado SG fue un modelo tipo EA, pero de rango infinito, donde cada espín interaccionaría con todos los espines del sistema, haciéndolo de la misma forma con cualquiera de ellos (tomando $N = n^\circ$ total de espines del sistema, y calculando después el límite para $N \rightarrow \infty$). Así, la distribución de probabilidad $P(J_{ij})$ se consideraría igual para todos los pares de espines i - j , independientemente de la distancia entre ellos, con un valor común de la media y la varianza.^{3,4} El rango infinito de interacciones requería una normalización adicional (por N) del valor medio (J_0/N) y de la varianza (J^2/N) de la distribución de probabilidad, para que la energía por espín resultase finita cuando $N \rightarrow \infty$.

Procediendo de forma análoga al caso EA, es decir, aplicando el truco de réplica (calculando $\langle Z^n \rangle_C$ en vez de $\langle \ln Z \rangle_C$), sustituyendo en las correspondientes ecuaciones y tomando los límites cuando $N \rightarrow \infty$ y $n \rightarrow 0$ (las n réplicas se consideran en este caso indistinguibles), se obtienen las soluciones SK con “simetría de réplica”, tanto para el parámetro de orden de la fase de vidrio de espín (q), como para el de la fase ferromagnética (m).^{3,4} Para el caso $H = 0$, se pueden así calcular los valores de $q(T)$ y $m(T)$ para cada valor del cociente J_0/J , y establecer el correspondiente diagrama de fases magnéticas, en el que hay tres posibles transiciones de fase: $PM \rightarrow SG$, $PM \rightarrow FM$ y $PM \rightarrow FM \rightarrow SG$.³

Aunque el modelo de SK explicaba satisfactoriamente varias de las características de los vidrios de espín canónicos ya predichas por el modelo de EA, e incluso también observaciones experimentales en vidrios de espín más complejos (por ejemplo, de sistemas ternarios),³ el valor de la entropía calculado a partir de las soluciones SK era negativo a bajas temperaturas, lo que resultaba incorrecto para un modelo de este tipo con espines de Ising, indicando que tampoco el SK era suficientemente adecuado.^{3,4} El trabajo posterior de Thouless *et al.* (1977) sin usar el truco de réplica confirmó que, en ausencia de campo externo ($H=0$), la solución de SK era correcta para temperaturas superiores y cercanas a la T crítica de la fase (T_f en el caso SG), pero que a bajas T se obtenía un comportamiento diferente.⁶¹

En 1978, de Almeida y Thouless⁶¹ publicaron un análisis detallado de este problema mostrando que, en ausencia de campo magnético externo, la solución SK era inestable para toda temperatura inferior a la temperatura crítica ($T < T_c$) en ambas fases (SG y FM), y que la inestabilidad existía también en presencia de campos magnéticos externos ($H \neq 0$), donde la solución SK es analítica.⁶¹ Tal inestabilidad ha sido asociada con la existencia de una transición de fase, con las implicaciones e interés que esto conlleva en la controversia suscitada sobre la naturaleza del estado congelado del vidrio de espín.⁶²

De Almeida y Thouless⁶¹ determinaron el límite de estabilidad para interacciones parcialmente ferromagnéticas en el caso $H=0$, y para interacciones puramente aleatorias ($J_0 = 0$; es decir, materiales tipo vidrio de espín) en el caso $H \neq 0$. Dicho límite constituye la llamada “línea AT” (Figura 5.7), que para temperaturas próximas a la temperatura crítica puede expresarse como:

$$H_{AT}(T)/\Delta J \propto [1 - (T/T_f)]^{3/2} \quad (5.viii)$$

siendo ΔJ la anchura de la distribución de interacciones, y T_f la temperatura de congelamiento cuando $H=0$.^{4,65} En función del campo magnético podían así trazarse los límites de la fase vidrio de espín.⁶¹

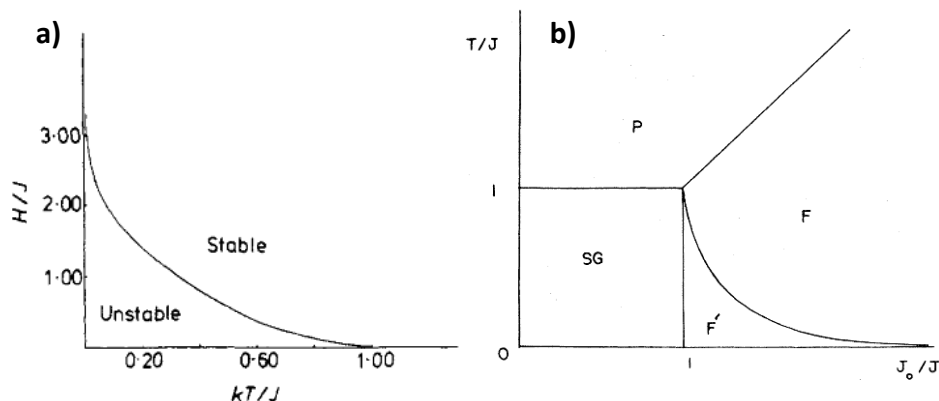


Figura 5.7. a) Diagrama (esquemático) de fases mostrando el límite de estabilidad de la solución SK para la fase paramagnética en presencia de campo magnético cuando $J_0=0$ (la llamada “línea AT”).⁶¹ **b)** Diagrama de fases que se supone correcto para el modelo SK en todo el rango de J_0 cuando $H=0$;⁴ más detalles en el texto.

En la Figura 5.7.a) se muestra la línea AT cuando $J_0=0$ y $H \neq 0$, que puede calcularse analíticamente para ciertos límites, como por ejemplo cuando $T \rightarrow T_f$.^{3,4}

$$[T_f - T_{AT}(H)]/J = (3/4)^{1/3} (H/J)^{2/3} \quad (5.ix)$$

En este caso, con $\delta T_f \equiv T_f - T_{AT}(H)$, la línea AT verifica la relación $\delta T_f \propto H^{2/3}$ para $\delta T_f \rightarrow 0$ y campos pequeños.⁴

La naturaleza de la inestabilidad reportada por “de Almeida y Thouless” sugería además que la simetría entre réplicas (distintas configuraciones del sistema con, aproximadamente, la misma energía) debía romperse en la fase SG.⁶¹ De hecho, la solución estable para esa zona del diagrama de fases (solución RSB) fue propuesta después (1979) por Parisi considerando la ruptura de la simetría de réplica (*replica symmetry breaking*).^{3,4} Así, en la Figura 5.7.a), mientras que a la derecha de la línea AT la solución SK con un único parámetro de orden es estable y correcta, a su izquierda la solución que se considera exacta es la de Parisi, asociada a una estructura multivalle de la energía libre en el espacio de fases.⁴ La ruptura RSB conduce a ese tipo de escenario multivalle, característico de la energía libre del sistema para la fase SG (Figura 5.1 b), y en el que, para valores de H y T en la región izquierda de la línea AT (en Figura 5.7 a), las alturas entre los valles tienden a infinito y la ergodicidad del sistema se pierde.^{3,4} Puede considerarse por tanto que la línea AT señala la aparición de la irreversibilidad.⁴

En la Figura 5.7 b, que muestra el diagrama (esquemático) considerado correcto para todo el rango de J_0 ($J_0 \neq 0$) en ausencia de campos magnéticos externos ($H=0$), se han señalado las fronteras entre las distintas fases presentes: paramagnética (P), vidrio de

espín canónico (SG), ferromagnética (denotada como F en esta figura) y “ferromagnética modificada” o “mixta” (F’). La fase F’ corresponde a una fase ferromagnética con ruptura de la simetría de réplica, es decir, con irreversibilidad; representa una región de transición de un orden tipo SG a uno de tipo ferromagnético, y está separada de la fase F por la línea crítica AT.^{4,61}

Las líneas críticas se corresponden pues con los campos aplicados que, a cada temperatura, permiten la aparición de una irreversibilidad tras enfriar la muestra en FC (y en comparación con su comportamiento ZFC). El carácter crítico de estos campos está relacionado con el hecho de que permiten identificar el campo aplicado necesario para inhibir la transición a $T = 0$ K y, por tanto, miden la magnitud de las interacciones que subyacen al orden observado.

Toulouse y Gabay extendieron (1981) este tipo de modelos a sistemas de “m” componentes de espín. Se generalizó así la expresión de la línea AT,⁶² según:

$$1 - [T_{AT}(H)/T_{AT}(0)] \propto H^{2/3} \quad (5.x)$$

En base a estos modelos (expresiones 5.viii - 5.x),^{17,20,65} muchos trabajos sobre sistemas vidrio de espín (SG, SSG, SG-like) a nivel experimental se refieren a la línea AT, o hablan de una frontera de fase tipo AT en el plano T - H ,^{17,18,20,21,31,43,65-67} cuando la temperatura considerada como inicio de la irreversibilidad tiene una dependencia con el campo aplicado del tipo $H^{2/3}$ (para T próximas a $T_f \equiv T_{AT}(0)$ y pequeños campos).

Debe señalarse, no obstante, que la observación de leyes de potencia del tipo $T(H) \propto H^{2/3}$ (o similares) no constituye prueba suficiente para la identificación de una fase SG (ya que esas leyes pueden deducirse también en contextos superparamagnéticos⁶²). Es pues necesario completar la caracterización de estos sistemas con resultados experimentales independientes, como los de la evaluación de la relajación magnética (ésta sí característica de los SGs) o del comportamiento crítico.

c) Interacciones magnéticas y gráficas de Henkel (“*Henkel plots*”).

Las técnicas de medida y análisis conocidas como gráficas de Henkel⁶⁸ o $\delta M(H)$ son frecuentemente usadas para caracterizar las interacciones en materiales nanocristalinos y sistemas de partículas magnéticas, y se basan en el análisis de la magnetización de remanencia medida bajo diferentes rutinas de aplicación de campos.^{69,70,71,72} Dado que los valores de esta remanencia no solo dependen del campo aplicado, sino también del estado del material al iniciar la medida y de la secuencia de aplicación del campo, la

magnetización de remanencia se designa de un modo diferente dependiendo del protocolo de medida.

El contexto histórico en que se basan este tipo de medidas se remonta a 1958, cuando Johnson y Brown⁷³ reportaron la magnetización de remanencia, $I_D'(H)$, medida en partículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tras saturar primero en modo DC, y desmagnetizar después en modo AC (con campos alternos cada vez menores, desde un valor inicial H). Por su parte, Wohlfart⁷⁰ analizó las relaciones entre los valores de la magnetización de remanencia obtenidos con éste y otros dos protocolos de adquisición en sistemas de partículas ferromagnéticas.

Para sistemas de partículas monodominio, con anisotropía uniaxial y sin interacciones, Wohlfart⁷⁰ derivó una expresión que relaciona los valores de las remanencias $I_D(H)$ e $I_R(H)$, medidas con dos protocolos (descritos después en mayor detalle, pues son los de uso más generalizado para los gráficos de Henkel) y que consisten básicamente en medir la remanencia: i) $I_D(H)$, tras saturar primero en una dirección y posteriormente aplicar (y eliminar) un campo H en el sentido contrario; ii) $I_R(H)$, tras aplicar y posteriormente eliminar un campo H , partiendo de un estado desmagnetizado. La citada expresión, que es independiente del grado de orientación de los ejes fáciles de las partículas (ya sea al azar, parcial o totalmente alineados) y de la variación de la anisotropía en el conjunto de partículas, es:⁷⁰

$$I_D(H) = I_R(\infty) - 2 I_R(H) \quad (5.xi)$$

Como Wohlfart señala,⁷⁰ la ecuación 5.xi puede por tanto utilizarse para comprobar experimentalmente si en un sistema dado se verifican las condiciones ideales bajo las cuales sería válida. Es decir, los puntos experimentales se desviarán de esa relación si se da alguno de los siguientes supuestos: a) interacciones entre las partículas, b) anisotropía no uniaxial, o c) partículas multidominio, con rotación irreversible local o propagación de paredes.

La Figura 5.8 ilustra los dos protocolos básicos de medida usados en los gráficos de Henkel y $\delta M(H)$: las medidas de desmagnetización-DC y de remanencia isoterma.⁷⁴ Ambas se realizan a una temperatura inferior a la crítica del sistema.

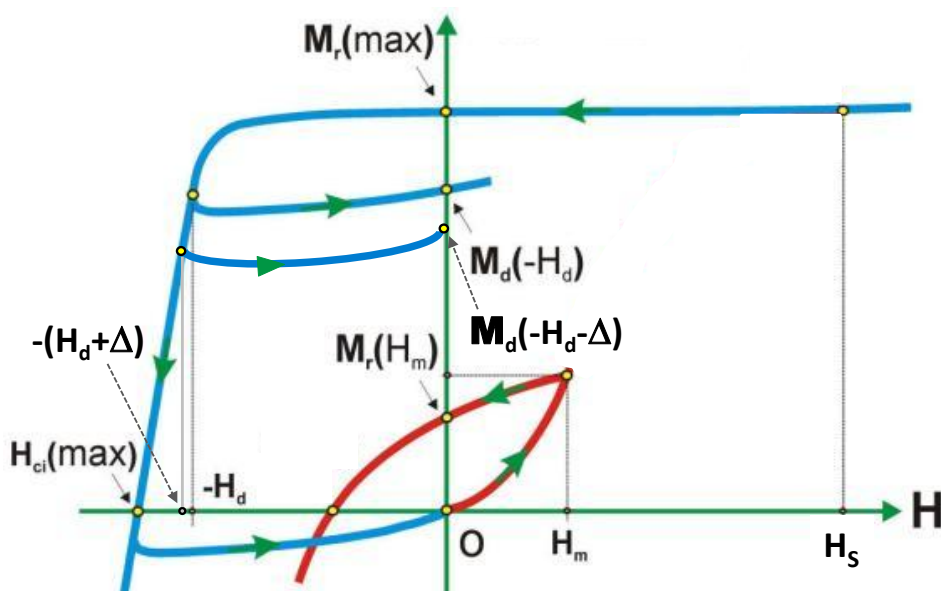


Figura 5.8. Esquema de las medidas de desmagnetización DC (líneas azules) y de remanencia isoterma (líneas rojas).⁷⁴

i) *Medidas de desmagnetización DC*, a partir de las cuales se obtienen los valores denominados $M_d(-H_d)$, correspondientes a $I_D(H)$ en la notación de Wohlfart.⁷⁰ Primero se aplica un campo magnético suficientemente grande (H_s) para que el sistema alcance su magnetización de saturación, siendo $M_r(max)$ la remanencia de saturación, que corresponde a $I_R(\infty)$ en la notación de Wohlfart;⁷⁰ (su campo coercitivo intrínseco es $H_{ci}(max)$). Después se aplica un campo $(-H_d)$ en sentido contrario al usado para saturar. La imanación cuando el campo se lleva a cero corresponde a $M_d(-H_d)$, según la notación empleada en la Figura 5.8 (líneas azules), aunque en otros trabajos también se llama $M_d(H_d)$, para simplificar (refiriéndose sólo el módulo del campo H_d aplicado en este protocolo). Se repite la rutina, aplicando otra vez el campo de saturación, y después un campo en sentido contrario, de valor $-(H_d + \Delta)$, que es llevado luego a cero para obtener el correspondiente valor de M_d . El proceso continúa así sucesivamente, desde el valor inicial $-H_d = 0$, incrementando Δ hasta que $-(H_d + \Delta) = -H_s$.

ii) *Medidas de remanencia isoterma*, que proporcionan los valores de $I_R(H)$, según la notación de Wohlfarth.⁷⁰ Se parte de un estado desmagnetizado, al que puede llegarse de varios modos. Para cada modo, la notación de la magnetización remanente obtenida tras magnetizar en un campo dado (H_m) es diferente, pues las medidas de remanencia isoterma dependen mucho del proceso empleado para alcanzar ese estado inicial desmagnetizado,⁷² ya que cada método produce una configuración diferente de momentos magnéticos locales con imanación neta nula.⁷⁵

Cuando el estado desmagnetizado se alcanza por desmagnetización térmica, se calienta por encima de la temperatura de orden del sistema), y desde esa temperatura se enfría sin campo aplicado (modo ZFC) hasta una temperatura T inferior a la crítica, y a esa T se realiza un ciclo de histéresis con campo H_m , tomándose como $M_r(H_m)$ el valor de remanencia del ciclo. (Figura 5.8, líneas rojas). Siguiendo el mismo protocolo, se realizan sucesivos ciclos a diferentes campos (H_m) hasta llegar a $H(max)$.

Cuando el estado desmagnetizado se alcanza mediante procesos de desmagnetización DC o AC (ilustrados esquemáticamente en la Figura 5.9), la magnetización remanente obtenida se denomina $M_r^{dc}(H_m)$ o $M_r^{ac}(H_m)$, respectivamente.⁷⁶

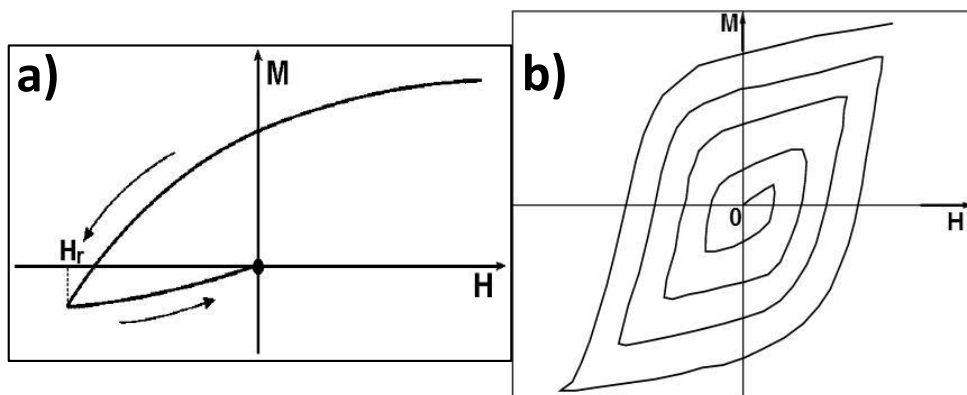


Figura 5.9. Esquema de los procesos de desmagnetización DC (panel a) y AC (panel b).

Usando la notación de la Figura 5.8, la ecuación 5.xi puede expresarse como:

$$M_d(-H) = M_r(max) - 2M_r(H) \quad (5.xii)$$

$$m_d(H) = 1 - 2m_r(H) \quad (5.xiii)$$

La ecuación 5.xiii se obtiene normalizando la ecuación 5.xii a la remanencia de saturación, de modo que $m_d(H) = M_d(-H) / M_r(max)$ y $m_r(H) = M_r(H) / M_r(max)$ representan las magnetizaciones de remanencia normalizadas, obtenidas mediante desmagnetización-DC y remanencia isoterma, respectivamente; nótese que, para simplificar y hacer más similar la notación de ambas remanencias normalizadas, la de desmagnetización-DC se denomina $m_d(H)$ en la ecuación 5.xi, haciendo sólo referencia al módulo del campo H .

Representando $m_d(H)$ frente a $m_r(H)$ se obtienen las llamadas **gráficas de Henkel**.⁶⁸ La Figura 5.10 muestra ejemplos de este tipo de gráficas para distintos materiales. En tales gráficas, la relación de Wohlfarth (ecuación 5.xi) corresponde a una recta de pendiente -2, que divide la figura en dos partes iguales, de modo que si las curvas

$m_d(H)$ vs $m_r(H)$ obtenidas experimentalmente se desvían de esa recta, es porque en el material existen interacciones, anisotropía no uniaxial o partículas multidominio.

Cuando el origen de la desviación de 5.xi son las interacciones, si la curva experimental está por encima de la recta, ($m_d(H) > 1 - 2m_r(H)$), la interacción es positiva o magnetizante; es decir, la interacción hace que las regiones que interactúan tiendan a alinearse paralelamente entre sí. Para $m_d(H) < 1 - 2m_r(H)$, la interacción es negativa o desmagnetizante: las regiones interactivas tienden a alinearse antiparalelamente entre sí. Las desviaciones de la relación de Wohlfarth son pues diferentes dependiendo del tipo de interacción que domine en el material. Aunque ni Wohlfarth⁷⁰ ni Henkel⁶⁸ hacen referencia explícita al tipo de magnetización de remanencia considerada en estos análisis, lo anteriormente enunciado es válido cuando el estado desmagnetizado se alcanza por desimanación térmica, o por desimanación AC realizada disminuyendo el campo de modo suficientemente lento.⁷⁷

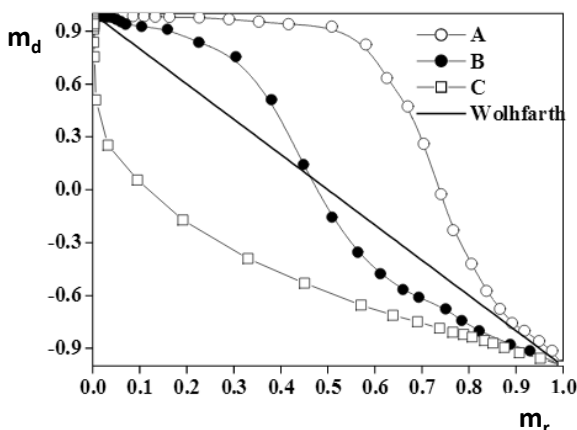


Figura 5.10 Gráficas de Henkel de tres materiales (A, B, C), ilustrando diferentes condiciones de interacción;⁷⁶ más detalles en el texto.

En la Figura 5.10, la curva A corresponde a un material en que dominan las interacciones magnetizantes, o sea, los efectos de campo medio son importantes frente al desorden local. La curva B corresponde a un material en que los efectos de campo medio y el desorden local son comparables y compiten entre sí, siendo dominante el primero a campos bajos y el segundo a campos altos. La curva C corresponde a un material donde la interacción dominante es negativa o desmagnetizante, es decir, las interacciones magnéticas favorecen la inhomogeneidad local de la imanación.⁷⁶

Otra manera similar de abordar el análisis de las interacciones magnéticas son las curvas $\delta M(H)$,⁶⁸ de las que se muestran varios ejemplos^{29,78} en la Figura 5.11. Están basadas también en las medidas de magnetización de remanencia (M_d y M_r).⁷¹ Cuando

hay interacciones magnéticas entre las partículas o granos del material, se puede obtener una indicación cualitativa de las interacciones presentes en términos de la función $\delta M(H)$, definida como:⁶⁸

$$\delta M(H) = m_d(H) - [1 - 2m_r(H)] \quad (5.xiv)$$

donde $m_d(H)$ y $m_r(H)$ tienen el mismo significado que en la ecuación 5.xiii. Es frecuente también representar las curvas $\delta M(H)$ (o $\Delta M(H)$) en función del campo normalizado⁷⁴ (dividiendo por el valor máximo o de saturación: $h_d = H_d / H(max)$; $h_m = H_m / H(max)$).

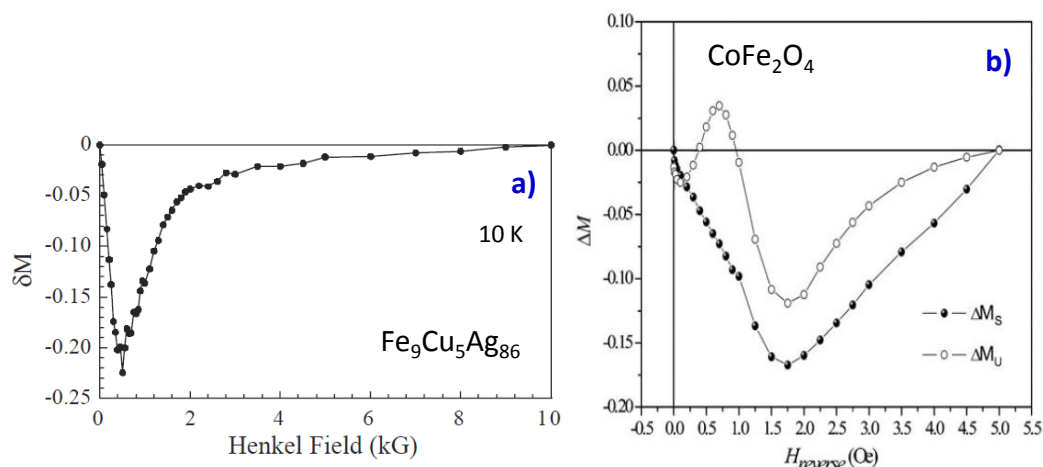


Figura 5.11. Curvas $\delta M(H)$ para analizar las interacciones dominantes en: **a)** un sistema granular de $Fe_9Cu_5Ag_{86}$ obtenido por aleado mecánico,²⁹ y **b)** sistemas de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ sintetizadas por sol-gel, donde la notación (U) corresponde a ferrita pura y (S) al sistema con 30% en peso de ferrita.⁷⁸

Henkel mostró que las curvas $\delta M(H)$ pueden proporcionar información del tipo de interacción dominante y de su intensidad.⁶⁸ Una mayor desviación respecto de la recta $5\delta M(H) = 0$ (característica de un sistema sin interacciones) indica una interacción más fuerte. Un valor $\delta M(H) > 0$ sugiere que la interacción dominante entre las partículas o granos del material promueve un estado magnetizado, como ocurre con la interacción de canje. Un valor $\delta M(H) < 0$ generalmente se considera indicativo de que la interacción dominante es de tipo dipolar, promoviendo un estado desmagnetizado. Este es el caso, por ejemplo, del sistema metálico granular²⁹ ($Fe_9Cu_5Ag_{86}$) de la Figura 5.11.a) y del sistema de nanopartículas de ferrita⁷⁸ ($CoFe_2O_4$) correspondiente a la notación “S” en la Figura 5.11.b).

5.2 Multicapas del Grupo I:

Una vez introducidos los diferentes conceptos básicos, así como algunas medidas, experimentos y predicciones teóricas específicas relacionadas con sistemas y fenomenologías de vidrios de espín, abordamos en esta sección la caracterización magnética más detallada del Grupo I de muestras. Corresponden a este grupo las multicapas $[\text{Ag}_8/\text{Co}_{0.5}]_{\times 64}$, $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]_{\times 32}$ y $[\text{Ag}_8/\text{Co}_1]_{\times 32}$, que de manera más simplificada denotaremos aquí como 0.5/8, 1/16 y 1/8, respectivamente.

Como se vio en el capítulo 4, los datos obtenidos para las muestras pertenecientes al Grupo I manifiestan parámetros histeréticos no nulos en el intervalo de temperaturas que va de 5 K hasta temperaturas del orden de 15 K, dependiendo ese valor final del intervalo de temperaturas tanto del espesor nominal de la capa de Co por periodo, como de la concentración nominal de Co en la multicapa (10 K para la muestra 0.5/8, 12.5 K para la muestra 1/16 y 16.8 K para la muestra 1/8). A temperaturas ligeramente superiores a estos valores el comportamiento histerético desaparece, permaneciendo la no linealidad. Además, las medidas de las curvas de susceptibilidad ZFC/FC realizadas (mediante VSM) para esclarecer el origen de la transición inducida térmicamente desde un comportamiento histerético al anisterético, reflejan claramente en este grupo de multicapas la existencia de una temperatura de irreversibilidad (T_{irre}) por debajo de 20 K, y de un pico bien definido en las curvas ZFC a una temperatura (T_p) ligeramente inferior a T_{irre} .

5.2.1. Análisis pormenorizado: resultados y discusión.

Con el propósito de obtener datos de la susceptibilidad magnética de las muestras del grupo I con mayor sensibilidad que los mostrados en el capítulo 4 (medidos mediante VSM), y de ampliar el tipo de medidas, incorporando por ejemplo el análisis de la dependencia con la frecuencia en medidas AC, se han realizado medidas usando un magnetómetro de SQUID en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona.

- **Medidas ZFC/FC en modo DC. Ajustes Curie-Weiss**

En la [Figura 5.12 a\), b\) y c\)](#) se recogen, para las tres multicapas del Grupo I, los resultados de las medidas del momento magnético normalizado (m^*) frente a la temperatura, realizadas con protocolos ZFC-FC, en modo DC, mediante SQUID. Como en el capítulo 4, el valor de m^* representado en estas gráficas es el resultado de normalizar el momento magnético respecto a la superficie de muestra analizada y al espesor total nominal de Co en la multicapa. En esta serie de medidas se ha aplicado un campo de 0.1 kOe durante la medida y en el proceso de enfriamiento. Igual que ocurría en las medidas de VSM, también aquí se puede observar en todas las muestras

la presencia de una irreversibilidad (separación de la curva FC respecto a la curva ZFC) a una temperatura dada (T_{irre}), y de un máximo agudo en la curva ZFC a una temperatura ligeramente inferior (T_p).

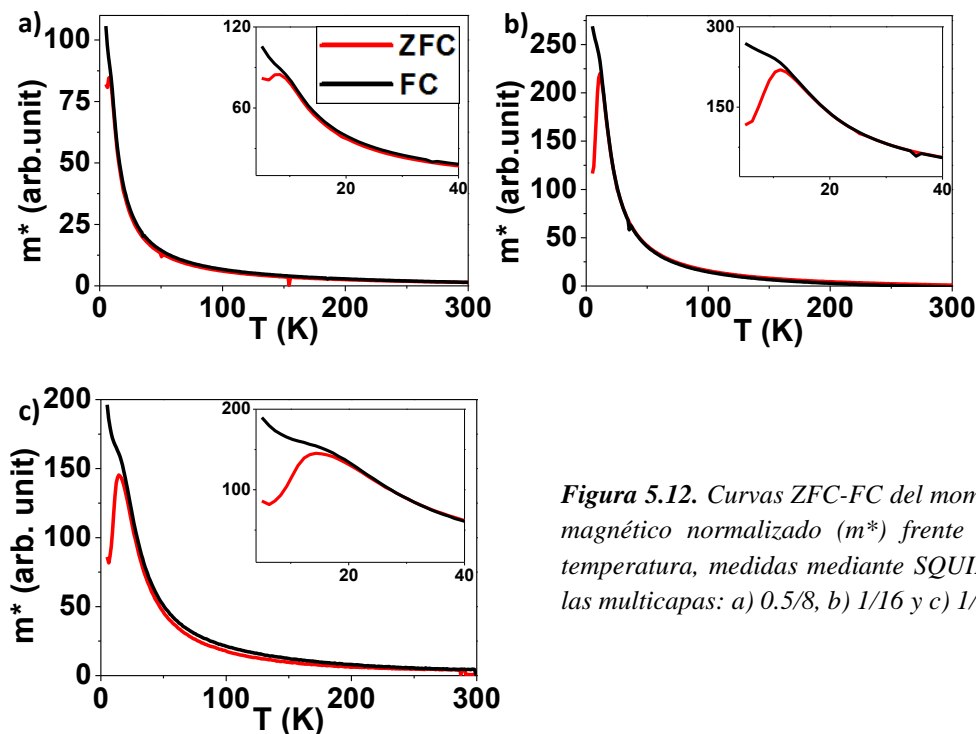


Figura 5.12. Curvas ZFC-FC del momento magnético normalizado (m^*) frente a la temperatura, medidas mediante SQUID en las multicapas: a) 0.5/8, b) 1/16 y c) 1/8.

[Co / Ag]	x_{Co}	$T_{\text{irre}}(\text{K})$ VSM	$T_{\text{irre}}(\text{K})$ SQUID	$T_p(\text{K})$ VSM	$T_p(\text{K})$ SQUID	$\langle T_p \rangle (\text{K})$	σ
0.5 / 8	0.059	11.0	11.6	8.3	8.3	6.3	0.22
1 / 16	0.059	14.0	15.9	11.3	11.2	7.6	0.25
1 / 8	0.111	17.8	20.8	14.6	14.6	9.1	0.27

Tabla 5.1. Resumen de las temperaturas de pico y de irreversibilidad obtenidas a partir de las curvas ZFC/FC de las tres multicapas (0.5/8, 1/16 y 1/8) en dos series de medidas: las primeras mediante VSM, y varios meses después con SQUID. Valores del parámetro $\langle T_p \rangle$ y su desviación estándar (σ). Más detalles en el texto.

En la [Tabla 5.1](#) se presentan de manera resumida los valores de ambas temperaturas (T_{irre} , T_p) obtenidos para cada muestra en las curvas ZFC/FC de las medidas de VSM y de SQUID. Los datos obtenidos con ambas técnicas son prácticamente iguales, lo que

parece indicar que no ha habido cambios significativos en el estado y propiedades de estas muestras durante el tiempo transcurrido (más de 24 meses) entre ambas medidas.

Resulta interesante evaluar la variación con la temperatura del ritmo al cual las curvas FC y ZFC se separan, es decir: $-d(m_{FC} - m_{ZFC})/dT$.^{18,79} Este parámetro cuantifica, para cada T, la fracción de momentos que, por el campo aplicado, experimentan una irreversibilidad. En la Figura 5.12 se muestra el resultado de esta evaluación (curvas en color azul) para las tres multicapas, a partir de los datos de las curvas ZFC-FC obtenidas con SQUID. El parámetro $-d(m_{FC} - m_{ZFC})/dT$ presenta un máximo pronunciado en las tres multicapas. La temperatura a la que ese máximo ocurre, que denominaremos temperatura promedio $\langle T_p \rangle$, difiere en las tres muestras de la temperatura T_p a la que se observa el máximo en la curva ZFC, siendo menor que ésta en los tres casos. En la Tabla 5.1 se detallan los valores de $\langle T_p \rangle$, y su desviación estándar (σ), obtenidos para las tres multicapas.

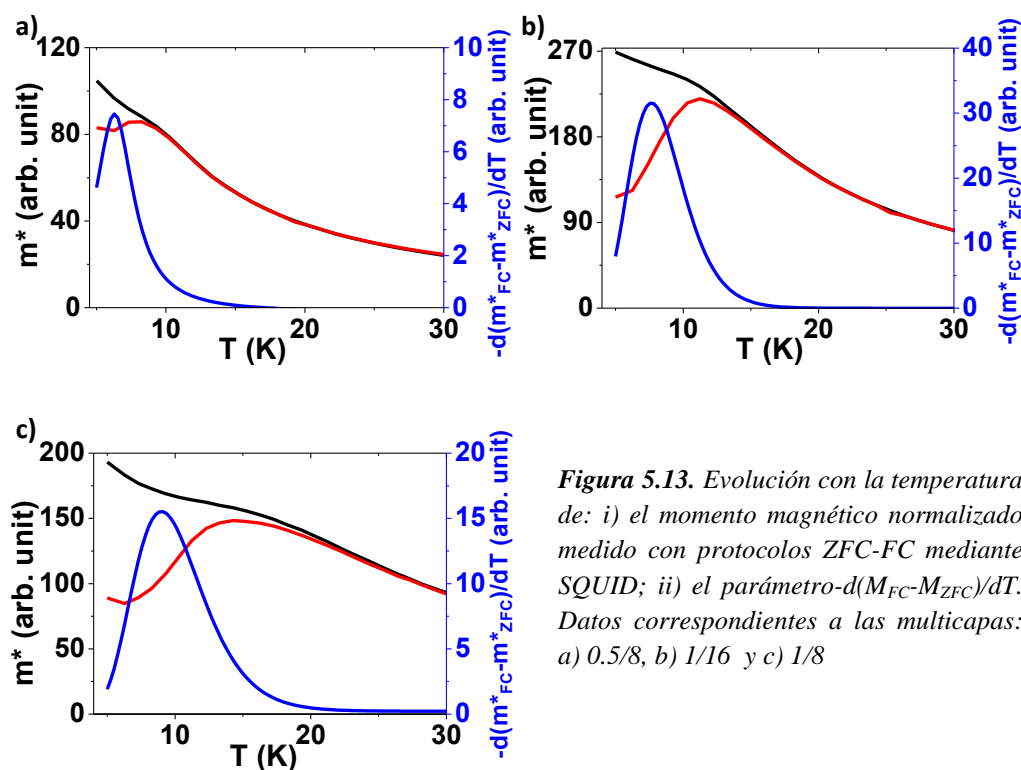


Figura 5.13. Evolución con la temperatura de: i) el momento magnético normalizado medido con protocolos ZFC-FC mediante SQUID; ii) el parámetro $-d(M_{FC}-M_{ZFC})/dT$. Datos correspondientes a las multicapas: a) 0.5/8, b) 1/16 y c) 1/8

Si se asume que todas las entidades involucradas en los distintos comportamientos magnéticos observados tienen propiedades magnéticas idénticas (magnetización de saturación y anisotropía efectiva), el hecho de que $\langle T_p \rangle$ sea claramente menor que T_p implica que existe, bien una distribución de tamaños de las entidades magnéticas (el valor de la moda en esa distribución estaría asociado a la irreversibilidad en $\langle T_p \rangle$), o bien una distribución de la magnitud de las interacciones entre las entidades

(modificando de manera local el campo interno); también es posible que se den a la vez ambas circunstancias. Si las entidades incorporasen alguna otra distribución, adicional a la del volumen, su efecto en el valor del parámetro $-d(M_{FC} - M_{ZFC})/dT$ sería el resultado de convolucionar esa distribución adicional con la distribución de volúmenes. A partir de los resultados presentados en la [Tabla 5.1](#) se puede concluir que las tres multicapas incluyen, al menos, una distribución de propiedades magnéticas e interacciones entre distintas zonas.

En cuanto al comportamiento por encima de T_{irre} (en lo que habitualmente se denomina régimen de tipo paramagnético), la susceptibilidad magnética de un sistema de nanopartículas con interacciones puede ser descrita por la ley de Curie-Weiss (CW),^{24, 22, 80, 81, 82, 83} que se puede expresar como:

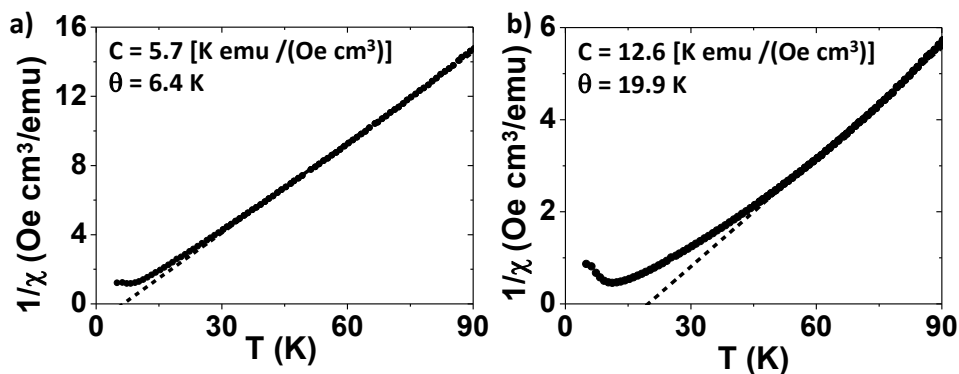
$$1/\chi = (T - \theta)/C \quad (5.xv)$$

donde θ es la temperatura de interacción, y C la constante de Curie, expresada como:

$$C = [(M_S \cdot \mu)/(3k_B)] \quad (5.xvi)$$

Siendo μ el momento magnético promedio de las entidades magnéticas.

La [Figura 5.14](#) muestra, para cada una de las tres multicapas, la evolución de $1/\chi$ frente a T obtenida a partir de las curvas ZFC de la [Figura 5.12](#) (en el rango desde $T=0$ K hasta $T=90$ K).



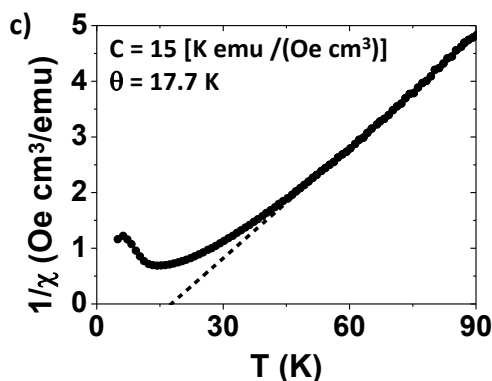


Figura 5.14. Evolución de $1/\chi$ frente a T y ajustes Curie-Weiss para cada una de las tres multicapas: a) 0.5/8, b) 1/16 y c) 1/8. Datos obtenidos a partir de las curvas ZFC medidas con SQUID.

Considerando $1/\chi$ y T como variables, la ecuación 5.xv representa una recta cuya pendiente y ordenada en el origen corresponden a $1/C$ y θ/C , respectivamente. En la Figura 5.14 se detallan los valores de C y θ obtenidos para cada multicapa realizando un ajuste lineal (ajuste Curie-Weiss) de los datos “ $1/\chi$ vs T ” en el intervalo desde $T=30$ K hasta $T=90$ K; (coeficiente de correlación de los ajustes > 0.99).

La temperatura de interacción (θ) obtenida para cada muestra en el ajuste Curie-Weiss es del orden de la respectiva T_p , confirmando la existencia de interacciones en las muestras. Además, y aunque el número de muestras analizado es sólo tres en este caso, y es por tanto arriesgado extraer conclusiones de la evolución de estos parámetros con la concentración de Co o el espesor nominal de las capas, puede verse que las dos multicapas cuyo espesor nominal de Co por periodo es 1 ML presentan valores de C y θ claramente mayores (en torno a un factor 2) que los de la multicapa en la que ese espesor nominal de Co es 0.5 ML; es decir, los valores de C y θ son mayores en las multicapas con mayor concentración de NPs o agregados de Co en el plano (para cada periodo), lo que parece lógico, ya que a priori se esperaría que en ellas las interacciones entre entidades de Co sean mayores.

A partir de los valores de C y θ en la Figura 5.14, aplicando la ecuación 5.1.xvi y utilizando la magnetización de saturación del cobalto masivo, $M_s = 1422$ emu/cm³, se ha calculado, para cada una de las muestras, el momento magnético promedio (μ) de las entidades responsables del comportamiento de tipo paramagnético; los valores así obtenidos son: $\mu = 1 \cdot 10^{-18}$ emu para la multicapa 0.5/8; $\mu = 4 \cdot 10^{-18}$ emu para la multicapa 1/16 y $\mu = 4 \cdot 10^{-18}$ emu para la multicapa 1/8. Todos ellos son superiores, en casi dos órdenes de magnitud, al valor del momento magnético de los átomos de Co en una red fcc de Co masivo ($1.6 \cdot 10^{-20}$ emu). A partir de estos valores de μ se puede calcular el volumen promedio (V) asociado a estos momentos paramagnéticos, considerando que responden a la expresión: $\mu = M_s \cdot V$. Los valores de volumen promedio calculados así son: $V = 1.2$ nm³ para la multicapa 0.5/8; $V = 2.6$ nm³ para la

multicapa 1/16 y $V=3 \text{ nm}^3$ para la multicapa 1/8. Tales valores están en buen acuerdo con los obtenidos de las medidas de TEM para los agregados de Co en cada capa (considerándolos esféricos), según queda reflejado en la [Tabla 5.2](#). El hecho de que los valores deducidos a partir de los datos magnéticos con el ajuste Curie-Weiss resulten ligeramente superiores a los deducidos del análisis TEM es habitual en este tipo de estudios, y puede entenderse considerando el efecto de las interacciones magnéticas. A partir de este análisis se puede pues concluir que: i) las entidades responsables del comportamiento magnético observado son las nanopartículas de Co identificadas en las medidas de TEM; y ii) que en el rango de temperaturas considerado en el análisis, las muestras presentan comportamientos superparamagnéticos (SPM).

[Co / Ag]	V (cm ³) C.W.	Ø(nm) C.W.	Ø(nm) TEM	V (cm ³) TEM
0.5/8	$1.2 \cdot 10^{-21}$	1.3 ± 0.2	-	-
1/16	$3.4 \cdot 10^{-21}$	1.9 ± 0.2	1.59 ± 0.02	$2.1 \cdot 10^{-21}$
1/8	$3.3 \cdot 10^{-21}$	1.9 ± 0.2	1.43 ± 0.01	$1.5 \cdot 10^{-21}$

Tabla 5.2. Valores obtenidos (mediante TEM o mediante el ajuste Curie-Weiss de la variación térmica de la susceptibilidad magnética) para el volumen y el diámetro de los agregados de Co (TEM), o las entidades magnéticas (ajuste C-W), en cada una de las multicapas (suponiendo que las entidades magnéticas o los agregados de Co tienen forma esférica).

Un comportamiento reportado en algunos casos en la bibliografía, y que también se observa en estas muestras, es que al aumentar (hacia RT) el rango de temperatura analizado en el ajuste de Curie-Weiss se pierde progresivamente la linealidad, empeorando el coeficiente de correlación de la recta, lo que probablemente está asociado a la aparición de efectos adicionales en las muestras en ese rango de T más altas. En la bibliografía esto ha sido atribuido, entre otras razones, a una componente diamagnética no sustraída⁸¹ (principalmente del MgO), y a impurezas presentes en el sustrato de MgO.⁸⁴

Considerando el modelo más simple reportado para un sistema de nanopartículas (NPs) magnéticas (en el que se asume un comportamiento superparamagnético sin interacciones, siendo todas las NPs idénticas, monodominio y donde cada partícula tiene anisotropía uniaxial, con una dirección independiente de las del resto de NPs), se puede relacionar la constante de anisotropía efectiva (K_{eff}) de las partículas con el volumen (V) de cada una de las partículas, y con la temperatura (T_B) a la que ocurre el bloqueo superparamagnético; dicha temperatura correspondería en ese caso ideal a la temperatura del máximo (T_p) observado en la curva ZFC de la susceptibilidad

magnética vs T, medida en modo DC. Así, a partir de la curva ZFC se podría calcular la constante de anisotropía K_{eff} . En medidas de susceptibilidad DC con magnetometrías VSM o SQUID, en las que el tiempo típico de medida es $\tau = 100$ s, la constante de anisotropía se expresaría como:^{85,81}

$$K_{\text{eff}} \cong 25 k_B T_p / V \quad (5.\text{xvii})$$

Introduciendo en esa [expresión 5.xvii](#) los valores de T_p de cada multicapa en las curvas ZFC ([Tabla 5.1](#)), y los del volumen promedio de las entidades magnéticas obtenidos mediante el ajuste Curie-Weiss en cada muestra ([Tabla 5.2](#)), se obtiene:

- $K_{\text{eff}} = 2.4 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ para la multicapa (0.5/8),
- $K_{\text{eff}} = 1.1 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ para la multicapa (1/16),
- $K_{\text{eff}} = 1.5 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ para la multicapa (1/8).

Esos valores de K_{eff} son entre 3 y 6 veces mayores que el valor de la constante de anisotropía del Co fcc masivo:⁸⁵ $K = 4 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$, pero hay que tener en cuenta que, por los resultados de los distintos análisis morfológicos y magnéticos realizados hasta ahora, se sabe que estas multicapas no se ajustan al modelo super simple considerado para deducir la [expresión 5.xvii](#); dichos resultados han mostrado, por ejemplo, que existe una distribución de tamaños de las NPs de Co e interacciones entre ellas. Con todo ello en mente, la [expresión 5.xvii](#) puede usarse sólo como una primera aproximación, justificada parcialmente por los resultados de los ajustes de CW y los datos de TEM, en base a los cuales puede considerarse que las partículas o agregados de Co en las multicapas tienen un comportamiento de tipo SPM a $T > T_{\text{irre}}$.

El valor de K_{eff} obtenido para las multicapas mediante la [expresión 5.xvii](#) está claramente sobrestimado, ya que en esa expresión interviene T_p (la temperatura del máximo de la curva ZFC), que en el caso de un sistema de NPs con una distribución de tamaños (como ocurre aquí), está determinada por las partículas de mayor tamaño. La aproximación mejoraría utilizando en su lugar el valor de la temperatura promedio $\langle T_p \rangle$, asociada a la moda de la distribución, obteniéndose en este caso:

- $K_{\text{eff}} = 1.8 \cdot 10^7 \text{ erg/cm}^3$ para la multicapa (0.5/8),
- $K_{\text{eff}} = 8 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ para la multicapa (1/16),
- $K_{\text{eff}} = 9 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$ para la multicapa (1/8).

Los valores de K_{eff} obtenidos con ambos parámetros (T_p y $\langle T_p \rangle$,) son consistentes con los reportados para sistemas de NPs.^{86,87,81,88} Las constantes de anisotropía en sistemas de NPs y materiales nanoestructurados son en general mayores que las de sus

equivalentes masivos, debido fundamentalmente a que, en sistemas granulares con partículas pequeñas ($\phi \leq 2$ nm) los factores que tienen un mayor peso en la constante de anisotropía provienen de efectos de superficie y forma de las partículas, y no escalan con el volumen de éstas.⁵ Por ejemplo, en sistemas de partículas de Co fcc sintetizadas por técnicas de micro-emulsión, con diámetros comprendidos entre 1.8 y 4.4 nm, se ha reportado⁸¹ una clara dependencia de la constante de anisotropía efectiva en función del tamaño de las partículas, incrementándose hasta un 30% respecto al Co fcc masivo al disminuir el diámetro, como puede verse en la Figura 5.15 a), que reproduce la gráfica de dicha publicación.⁸¹

En la Figura 5.15 a) se muestran también (en color) los valores de K_{eff} calculados para la multicapa 1/16 (símbolos triangulares) y la multicapa 1/8 (símbolos circulares), considerando en la expresión 5.xvii el valor de T_p (como se hace en la publicación referenciada); en color azul se han representado los resultados obtenidos considerando los datos de volumen (V) derivados del análisis TEM, y en color rojo los del análisis magnético de Curie-Weiss (Tabla 5.2).

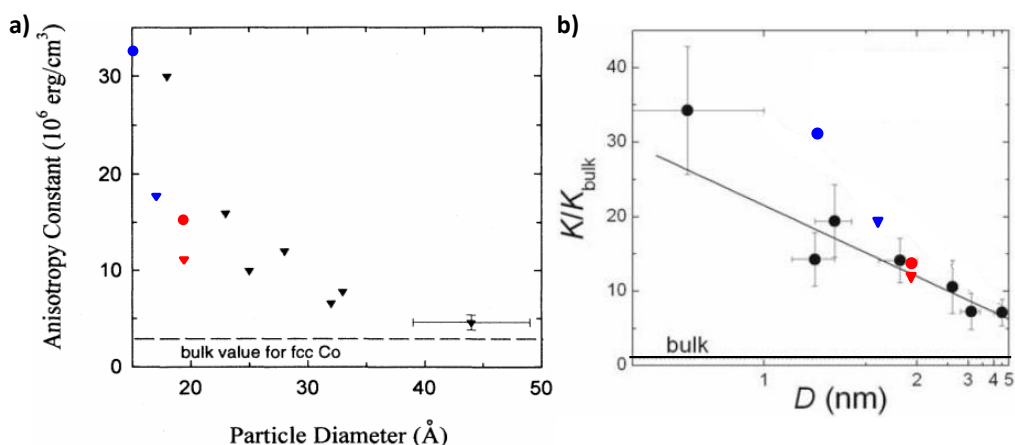


Figura 5.15. Dependencia de la constante de anisotropía magnética efectiva con el diámetro de las partículas, reportada para dos sistemas de nanopartículas (NPs) de Co fcc: a) NPs sintetizadas mediante microemulsión,⁸¹ y b) en multicapas de Al₂O₃ y Co depositadas por “sputtering”; en este caso se muestra la anisotropía relativa, siendo $K_{\text{bulk}} = K/4$ (anisotropía cubica) y K la constante de segundo orden de la anisotropía intrínseca (con un valor de $2.6 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$).^{87,85} En colores rojo y azul se muestran los valores obtenidos aquí para las multicapas 1/16 (triángulos) y 1/8 (círculos). Más detalles en el texto.

En esa publicación,⁸¹ el incremento de K_{eff} con la disminución del diámetro de las NPs es atribuido fundamentalmente a la anisotropía de superficie, descartándose otros factores, como la anisotropía de forma, por la esfericidad generalizada observada en las imágenes de TEM de esas NPs.⁸¹ En el caso de las multicapas aquí analizadas

(0.5/8, 1/16 y 1/8), no se puede ser tan concluyente en la interpretación pues, aunque la morfología derivada del análisis TEM podría considerarse similar en algunos aspectos, no está claro por ejemplo que exista una esfericidad uniforme y generalizada en las NPs o agregados de Co.

La gráfica mostrada en la [Figura 5.15 b](#)) corresponde a un sistema de NPs de Co en que se ha reportado⁸⁷ un aumento de K_{eff} de uno o dos órdenes de magnitud respecto al valor del Co fcc masivo. En ese caso se trata de una serie de multicapas granulares obtenidas por depósito secuencial (utilizando la técnica de “*sputtering*”) de capas de Al_2O_3 amorfa y capas de Co sobre un sustrato de Si; el diámetro de las partículas se varía en el rango entre 0.7 nm y 5 nm, existiendo una distribución de tamaños estrecha en cada muestra. El aumento de la anisotropía efectiva relativa reportado en dicha publicación al disminuir el diámetro de las NPs ([Figura 5.15 b](#)) es atribuido a la gran contribución que tiene en estos casos la anisotropía de superficie (a la anisotropía neta de las partículas),⁸⁷ y podría ser asimismo la principal causa del comportamiento similar observado en nuestras multicapas. Los valores obtenidos para las multicapas 1/16 y 1/8 se muestran en la [Figura 5.15 b](#)), representados mediante triángulos y círculos respectivamente, en color rojo o azul (usando el mismo criterio de color indicado antes para la [Figura 5.15 a](#)).

- **Medidas ZFC en modo AC. Dependencia con la frecuencia y ajustes Vogel-Fulcher**

A pesar de que la información obtenida de las medidas DC en la [Figura 5.13](#) y [Figura 5.14](#) es compatible con la existencia en las muestras de una transición de fase de orden magnético en temperaturas del orden de T_{irr} , no se puede excluir a partir de estos resultados que se trate de un bloqueo de tipo superparamagnético, siendo las entidades que se bloquean las nanopartículas de Co que, de la $\chi(T)$, experimentan interacciones entre ellas.

Con el objetivo de identificar si la fenomenología observada se corresponde con una transición de fase o un bloqueo superparamagnético se realizan medidas de la dependencia de la susceptibilidad AC con la temperatura en un intervalo de frecuencias desde 10^{-1} Hz hasta 1.1 kHz usando un valor de campo de amplitud 5 Oe y un campo DC de 0 Oe nominal en el susceptómetro SQUID y frecuencias de campo alterno desde 11 Hz hasta 10 kHz y amplitud 5 Oe en el susceptómetro PPMS.

En la [Figura 5.16](#) se muestran las dependencias con la T de la componente real e imaginaria (χ' y χ'') de la susceptibilidad para cada muestra y cada frecuencia. En cada caso χ' frente T se identifica un máximo $T_{\text{p.ac}}$. Variando la frecuencia se cambia

el tiempo de medida ($\tau=1/f$) lo que nos lleva a obtener información sobre la relajación de las partículas en diferentes ventanas de tiempo.

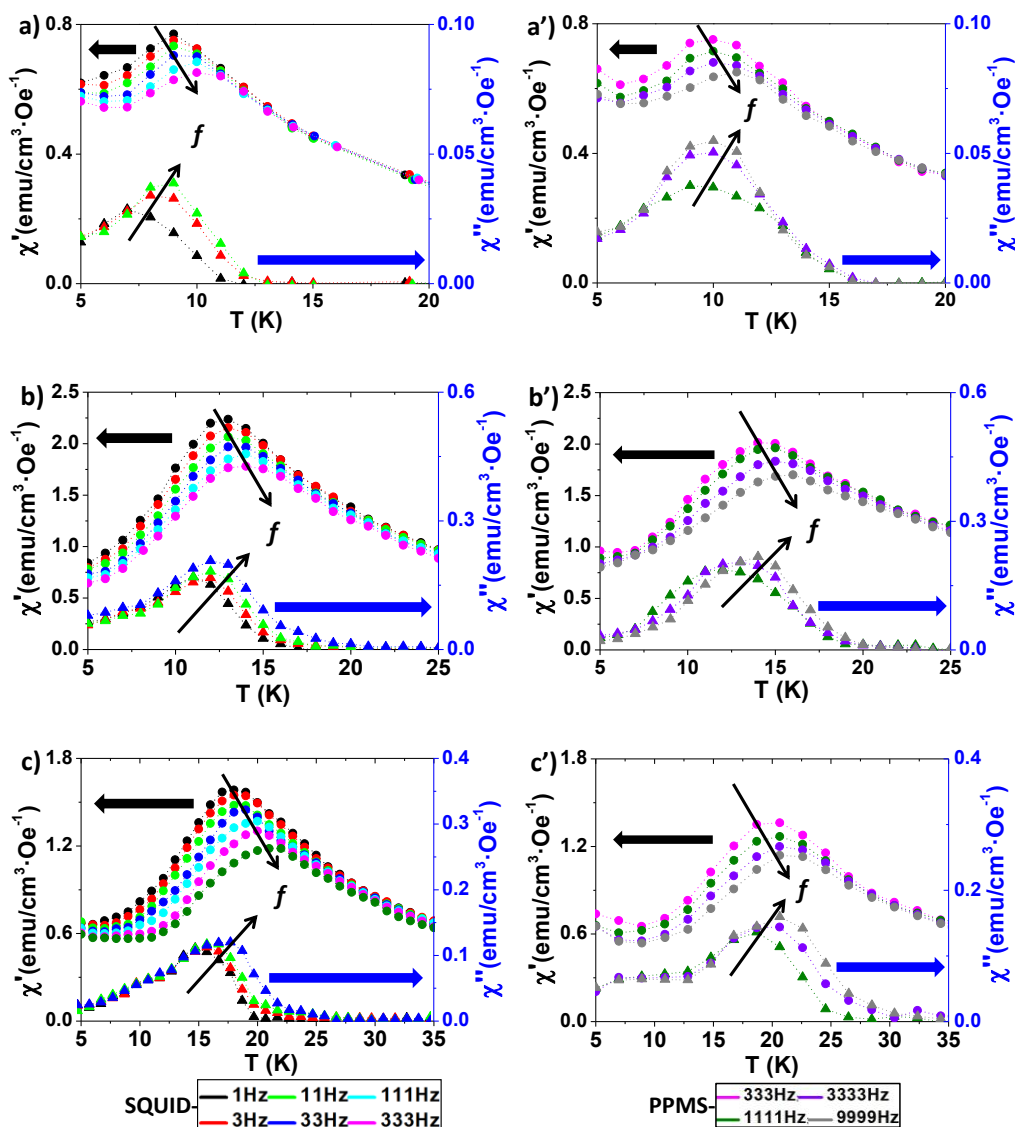


Figura 5.16. Componente real e imaginaria de la susceptibilidad AC (χ' y χ'') en función de la temperatura variando la frecuencia: medido en SQUID (a, b) y c)) y PPMS (a'), b') y c')), para las muestras: a)-a') 0.5/8, b)-b') 1/16 y c)-c') 1/8.

De las gráficas de la Figura 5.16 las temperaturas a las que se observan los máximos de χ' y el valor de χ' en los máximos crecen y disminuyen respectivamente con el aumento de la frecuencia mientras que en el caso de χ'' , ambos parámetros aumentan con el aumento de la frecuencia. Este tipo de comportamiento se ha observado en

muchos sistemas magnéticos tipo vidrios de espin (SG)^{89,80,31,90} supervidrios de espin (SSG),^{24, 22, 91, 92} superparamagnéticos (SPM)⁵, etc^{93,87,79,93}. Cuando $T > T_{p_ac}$, la parte real de la susceptibilidad χ' , o dispersión, decae siguiendo la ley de Curie-Weiss (comprobándose en cada una de las muestras analizadas), mientras la parte compleja χ'' , o absorción, cae a cero. El aumento de la altura del pico de χ'' según aumentamos la frecuencia indica la existencia de interacciones entre las partículas y es indicativo de una transición de fase.^{94,95}

Con el fin de describir de manera detallada la dependencia con la temperatura de la parte real de la susceptibilidad se realizan ajustes utilizando la función log-normal identificada en las curvas χ' vs T para las diferentes frecuencias. En la [Tabla 5.3](#) se muestran los valores de T_{p_ac} , calculados para cada muestra.

Frecuencia (Hz)	T_{p_ac} (K)		
	0.5/8	1/16	1/8
1	9.0	13.0	17.7
3	9.2	13.1	18.2
11	9.2	13.5	18.6
33	9.3	13.7	19.1
111	9.8	14.0	19.5
333	10.0	13.7	20.0
333*	9.8	14.3	19.8
1111*	9.9	15.0	20.3
3333*	10.2	15.4	20.9
9999*	10.6	15.8	21.4

Tabla 5.3. Valores de T_{p_ac} para χ' (SQUID y *PPMS).

La variación para una muestra, de la T_{p_ac} con la frecuencia del campo AC aplicado se parametriza mediante la expresión:^{31,3}

$$\Gamma = [\Delta T_{p_ac}/T_{p_ac}]/\Delta \log_{10} f \quad (5.xviii)$$

, donde $[\Delta T_{p_ac}/T_{p_ac}]$ y $\Delta \log_{10} f$ se evalúan tomando como frecuencia de referencia $f = 1$ Hz. Aplicando esta la [expresión 5.xviii](#) a los valores de la [Tabla 5.3](#) obtenemos

(utilizándose para la frecuencia de 333 (Hz) el valor de T_{p_ac} el obtenido mediante SQUID):

- $\Gamma (0.5/8) = 4.0 \cdot 10^{-2}$,
- $\Gamma (1/16) = 4.9 \cdot 10^{-2}$,
- $\Gamma (1/8) = 4.7 \cdot 10^{-2}$.

Estos valores, resumidos en la [Tabla 5.4](#), son aproximadamente de un orden de magnitud menor que los obtenidos para sistemas con procesos de relajación superparamagnetica,⁹¹ y encajan bien en el rango de los valores observados para sistemas donde hay un proceso de congelación colectiva de espines.¹⁴ En estos sistemas el valor de Γ se sitúa entre $\approx 5 \cdot 10^{-3}$ ⁹⁶ y $\approx 8 \cdot 10^{-2}$ ^{97,66}, mientras que en sistemas superparamagneticos $\Gamma > 0.2$ ³. Los valores obtenidos de Γ están lejos de los valores típicos en sistemas SG ($\Gamma = 5 \cdot 10^{-3}$ para CuMn o $6 \cdot 10^{-3}$ para AgMn)⁹⁸ y sistemas superparamagneticos ($\Gamma = 0.28$ para $\alpha\text{HO}_2\text{O}_3(\text{B}_2\text{O}_3)$). En los sistemas de nanopartículas Γ se sitúa en valores intermedios como es el caso de sistemas:

- SSG ($\Gamma = 0.032$ en $\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ¹⁷, $\Gamma = 0.022$ en sistemas policristalinos $\text{CaRu}_{0.90}\text{Sc}_{0.10}\text{O}_3$ o $\text{CaRu}_{0.80}\text{Sc}_{0.20}\text{O}_3$ ⁹²),
- core-shell ($\Gamma = 0.044$ en nanopartículas de $\text{Fe}/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁸)^{3, 99}.

Los resultados discutidos hasta el momento implican que i) las nanopartículas de Co identificadas mediante TEM son responsables del comportamiento observado en las medidas DC y ii) el comportamiento de dichas entidades en las medidas de susceptibilidad no se corresponde con el casos de bloqueo superparamagnetico en T_{p_ac} .

Con el objetivo de esclarecer la existencia de un posible comportamiento colectivo tipo vidrio de espin a temperaturas por debajo de T_{irre} se analizaran en lo que sigue los parámetros de relajación. El análisis se inicia considerando Arrhenius según el modelo de Néel-Brown.^{34,100,17,5} En el modelo no se tienen en cuenta interacciones y se predice una evolución del tiempo de relajación del tipo:

$$\tau = \tau_0 \exp(KV/k_B T) \quad (5.xix)$$

, donde τ es la inversa de la frecuencia de medida ($\tau=1/2\pi f$), τ_0 es el tiempo característico de relajación (tiempo de intento o precesión de la imanación alrededor de la dirección del campo aplicado cuyos valores se sitúan en el rango $\sim 10^{-9}$ - 10^{-13} s, K es la constante de anisotropía y V el volumen de las nanopartículas promedio. La [ecuación 5.xix](#) se puede expresar:

$$\ln f = (-1.83 - \ln \tau_0) - (E_a/k_B T) \quad (5.xx)$$

, donde E_a es la barrera de energía de anisotropía o energía de activación de relajación ($E_a=KV$). Representando para cada muestra $\ln f$ frente a $1/T_{pac}$ a partir de los valores de la [Tabla 5.3](#), se obtienen los siguientes valores de τ_0 mediante un ajuste lineal:

- $\tau_0 (0.5/8) = 1.3 \cdot 10^{-22} \text{ s},$
- $\tau_0 (1/16) = 1.3 \cdot 10^{-22} \text{ s},$
- $\tau_0 (1/8) = 5 \cdot 10^{-25} \text{ s}.$

Estos valores del tiempo de intento no tienen sentido físico. Esto es un indicio de que el modelo sin interacciones no es correcto para este caso, en otras palabras el sistema de dos niveles no es adecuado para este sistema. De este modo, ampliamos el análisis utilizando el modelo de Vogel-Fulcher (VF).¹⁰¹ Este modelo ha sido ampliamente utilizado para describir la dependencia con la temperatura del tiempo de intento en sistemas con dinámicas cooperativas que aparecen en procesos de congelamiento de sistemas tipo vidrio de espin y de manera más general en sistemas vítreos, por ejemplo, líquidos sobreenfriados. De acuerdo con el modelo τ se expresa como:

$$\tau = \tau_0^{VF} \exp(E_a/k_B (T_{p_ac} - T_0^{VF})) \quad (5.xxi)$$

, donde T_0^{VF} es la temperatura característica que muestra un valor cualitativo de la energía de interacción entre las partículas y τ_0^{VF} es el tiempo de relajación de una partícula individual representando el tiempo de salto de un estado magnético a otro. La [ecuación 5.xxi](#) se puede expresar en términos de frecuencia:

$$\ln f = \ln f_0^{VF} - E_a/[k_B * (T_{p_ac} - T_0^{VF})] \quad (5.xxii)$$

Representando $\ln f$ frente a $1/(T_{p_ac} - T_0^{VF})$ ([Figura 5.17](#)), utilizando los datos de la [Tabla 5.3](#) y realizando un ajuste lineal, obtenemos los valores de f_0^{VF} ($\tau_0^{VF} = 1/2 \pi f_0^{VF}$), T_0^{VF} y E_a/k_B para cada muestra.

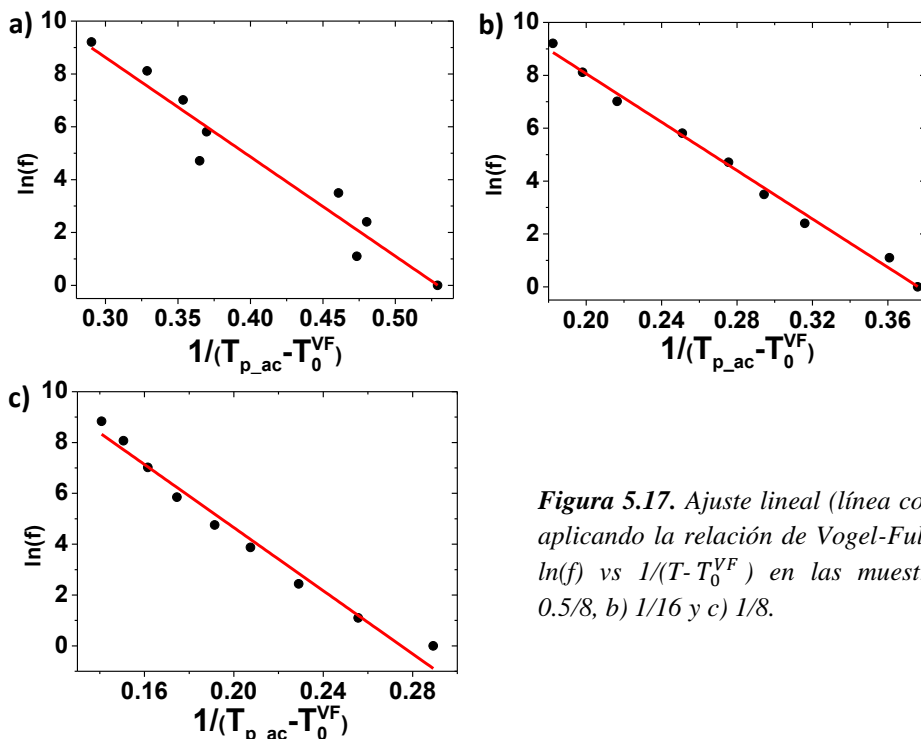


Figura 5.17. Ajuste lineal (línea continua) aplicando la relación de Vogel-Fulcher al $\ln(f)$ vs $1/(T - T_0^{VF})$ en las muestras: a) 0.5/8, b) 1/16 y c) 1/8.

Los valores que se obtienen de los ajustes se muestran en la [Tabla 5.4](#). Comparando los datos hay buena concordancia entre los valores de T_{p_ac} y T_0^{VF} . Estos resultados de manera clara respaldan la conclusión de que una dinámica colectiva con interacciones moderadas (como V-F) describe de modo mas adecuado la relajación rápida del sistema que una dinámica no interactiva como la de Néel-Brown. La identificación de la presencia de interacciones apoya pero no prueba la existencia de una transición de fase en T_{p_ac} .

Co / Ag	$\Gamma \cdot 10^{-2}$	T_0^{VF} (K)	E_a/k_B (K)	$\tau_0^{VF} \cdot 10^{-9}$ (s)
0.5/8	4.0	7.1	37.6	0.36
1/16	4.9	10.3	45.7	5.35
1/8	4.7	14.3	62.1	6.14

Tabla 5.4. Valores de Γ y parámetros de los ajustes VF de cada muestra.

Se han realizado medidas mediante SQUID en modo DC de curvas ZFC/FC variando el campo aplicado H_{dc} desde 10 Oe hasta 40 kOe, aplicando el campo paralelo a las direcciones [100] o [010] del sustrato. El propósito es comparar estos datos experimentales con las predicciones de Almeida y Thouless (A-T) y evaluar así la

estabilidad frente a campos elevados de la posible fase de vidrio de espín. De acuerdo con el modelo de A-T las temperaturas en las que la fase vidrio de espín muestran irreversibilidad (T_{irre}) dependen del campo H_{dc} según la expresión de la ecuación 5.x, $T_{\text{irre}} \propto H_{\text{dc}}^{2/3}$. En la Figura 5.18 se representa las curvas ZFC/FC de la muestra 1/16 medidas aplicando un campo H_{ac} desde 10 Oe hasta 7 kOe. De estos datos se obtienen los valores del máximo de la curva ZFC, T_p , y la temperatura T_{irre} , donde se solapan las dos curvas ZFC y FC que están resumidos en la tabla de la Figura 5.19.

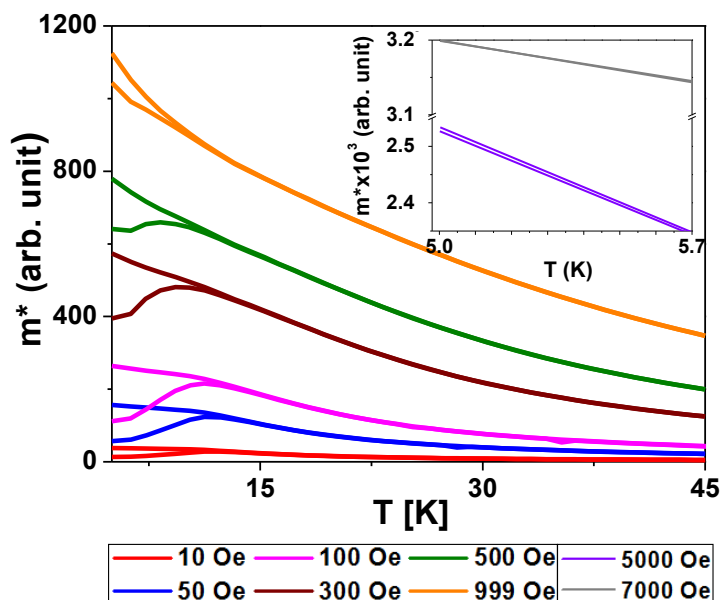


Figura 5.18. Curvas ZFC-FC de la muestra 1/16 para cada campo H_{ac} aplicado desde 10 Oe hasta 999 Oe en la gráfica principal y para 5 kOe y 7 kOe en la gráfica añadida.

De la tabla de la Figura 5.19 se observa de manera clara que la temperatura de irreversibilidad decrece con el aumento del campo DC aplicado, reflejando el efecto inhibitor del campo aplicado sobre la aparición del orden magnético.

En la Figura 5.20 se ha representado T_{irre} frente a $H_{\text{dc}}^{2/3}$ de la muestra 1/16 a partir de los datos de la tabla de la Figura 5.19 y su correspondiente ajuste comprobándose que en buena medida T_{irre} sigue un comportamiento lineal frente a $H_{\text{dc}}^{2/3}$ lo que permite identificar una línea crítica. En particular la muestra debería experimentar a 0 K una transición desde un orden tipo vidrio de espín a un orden ferromagnético bajo campos aplicados de $H_{\text{dc}} = 5.9$ kOe (obtenido a partir del ajuste de la Figura 5.20). Este valor indica que para esta muestra la fase vidrio de espín desaparece con $H_{\text{dc}} > 5.9$ kOe como queda confirmado en las curvas ZFC/FC realizadas a 7 kOe representada en el recuadro de la Figura 5.18 donde la curva ZFC y FC coincide para todo el rango de

temperatura medido mientras que las curvas ZFC y FC realizadas a 5 kOe no coinciden a bajas temperaturas.

A pesar de que el modelo de SK, del que deriva AT, lo que se calcula es cuando aparece la inestabilidad y explícitamente se evalúa la dependencia térmica de T_{irre} , debido a que grupos en la bibliografía de sistemas granulares que reportan este tipo de análisis utilizando la T_p frente a $H_{dc}^{2/3}$, representamos este análisis en el panel a) de la [Figura 5.19](#) para la muestra 1/16 y de igual manera en el panel b) para la muestra 1/8. Aunque entendemos que el análisis adecuado es el realizado con T_{irre} .

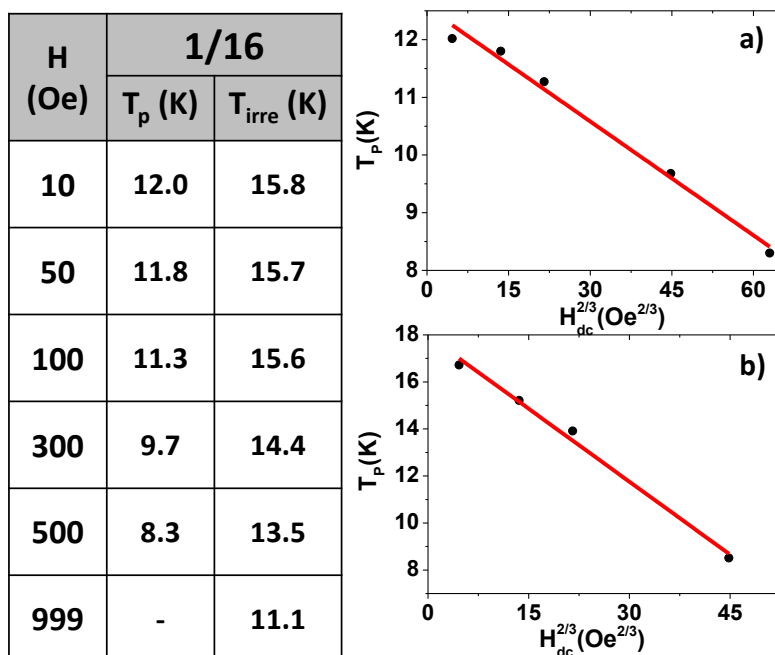


Figura 5.19 Tabla con el resumen de los valores T_p y T_{irre} obtenidos del análisis de las curvas ZFC/FC de la [Figura 5.18](#). Ajuste lineal de los valores de T_p frente a $H_{dc}^{2/3}$ para las muestras: a) 1/16 y b) 1/8.

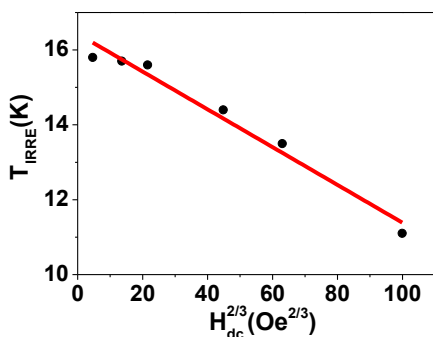


Figura 5.20 Ajuste lineal de los valores de T_{irre} frente a $H_{dc}^{2/3}$ para la muestra 1/16.

Una vez mostrado la existencia de una línea A-T examinamos de manera explícita la existencia de un comportamiento crítico. Este posible comportamiento crítico, de existir, estará asociado a la existencia en las muestras (a temperaturas cercanas a la crítica) de regímenes de todos los tamaños compatibles con el sistema en las que las interacciones dan lugar a zonas ordenadas (de acuerdo con el tipo de orden promovido en la transición) que sobreviven coherentemente durante todos los tiempos en los que se observa el sistema.

A partir de los datos de las medidas de susceptibilidad AC de la [Figura 5.16](#) se puede demostrar la existencia de una transición de fase mediante dos tipos de análisis:

•i)- el ajuste del tiempo de relajación de espín $\tau(T)$, relacionando los máximos medidos en la dependencia térmica de χ' a cada frecuencia de campo AC $T_p(\omega)$ en la situación para la que $\tau(T)$ es igual al tiempo de observación ($t_m = 1/\omega$), mediante una ley donde $\tau(T)$ diverge con la longitud de correlación, ξ (el tamaño de las regiones acopladas por las interacciones que dan lugar al cambio de orden), de manera potencial, es decir obedece a una expresión del tipo: $\tau = \tau_0^* \xi^{-Z}$. Siendo Z el exponente de escalado dinámico, $\xi = \varepsilon^{-\nu}$ (donde ν describe la divergencia espacial de ξ y ε es la temperatura reducida $T_{p_ac}/T_g - 1$) y T_g es la temperatura del máximo de χ'_{ac} para $f \rightarrow 0$.^{3,5,17,18,31,102,37} Hay que tener en cuenta que $\tau \sim \xi^{-Z}$ es válido solo para T cercanas a T_g . De esta manera en función de la frecuencia tenemos:

$$f = f^* \left[\frac{T_{p_ac}}{T_g} - 1 \right]^{Z\nu} \quad (5.xxiii)$$

donde f es la frecuencia de observación relacionada con el tiempo de relajación $\tau = 1/2\pi f$, $\tau^* = 1/2\pi f^*$ es una constante y $Z\nu$ es el exponente crítico asociado al estado colectivo por debajo de T_g .^{3,103,104} La [ecuación 5.xxiii](#) se puede expresar como:

$$\ln f = \ln f^* - Z\nu * \ln \left[\left(\frac{T_{p_ac}}{T_g} \right) - 1 \right] \quad (5.xxiv)$$

Representando, a partir de los datos de la [Tabla 5.3](#), $\ln f$ vs $\ln[(T_{p_ac}/T_g)-1]$ y realizando un ajuste lineal ([Figura 5.21](#)), obtenemos los valores para: τ_0^* , $Z\nu$ y T_g de cada muestra, que se muestran de manera resumida en la tabla de la [Figura 5.21](#).

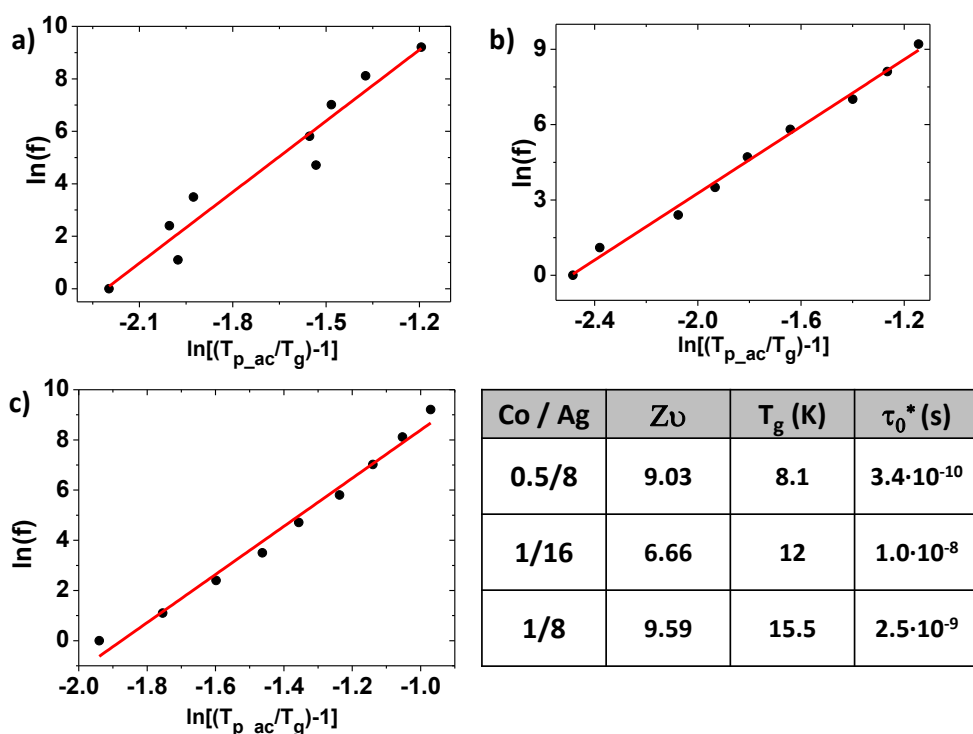


Figura 5.21. Ajuste lineal aplicando la ecuación 5.xxiv [$\ln(f)$ frente a $\ln[(T_p/T_g)-1]$] a cada muestras: a) 0.5/8, b) 1/16 y c) 1/8. Tabla con el resumen de los datos, τ_0^* , Zv y T_g , obtenidos a partir de los ajustes de la Figura 5.21 para las muestras 0.5/8, 1/16 y 1/8.

Los valores obtenidos para τ_0^* y Zv son consistentes con los obtenidos en sistemas tipo vidrio de espín: [$\tau_0^* \cong 10^{-7} - 10^{-10}$ s] y [$Zv \cong 5-11$] respectivamente.^{90, 99, 66}

ii)- utilizando la relación completa de escalado dinámico para la componente de absorción de la susceptibilidad AC (χ''). Esta relación sostiene que las curvas χ'' frente a T, para las distintas frecuencia, colapsan en una única función G(x), con $x = f[(T/T_g) - 1]^{-Zv}$, de acuerdo con:

$$T\chi''(f, T) = [(T/T_g) - 1]^\beta G(x) \quad (5.xxv)$$

, donde β es el parámetro de orden de la transición crítica. En la Figura 5.22 se representan, de acuerdo con la ecuación 5.xxv, los datos de las tres muestras analizadas a partir de la Figura 5.16 y la tabla de la Figura 5.21, donde β es el único parámetro de ajuste.

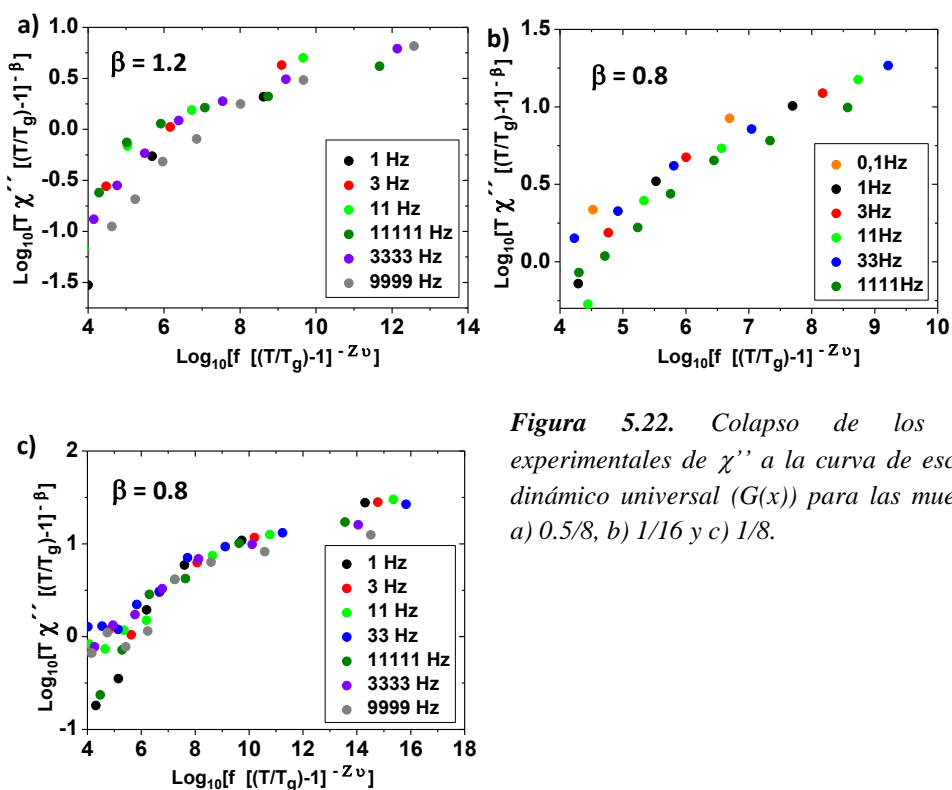


Figura 5.22. Colapso de los datos experimentales de χ'' a la curva de escalado dinámico universal ($G(x)$) para las muestras: a) 0.5/8, b) 1/16 y c) 1/8.

Los valores obtenidos para el parámetro β están en buen acuerdo con los resultados experimentales publicados previamente para sistemas tipo vidrio de espín.⁸⁹ Tanto con los correspondientes a la variación con la frecuencia de la temperatura de los máximos en $\chi'_{ac}(T)$, al comportamiento de las muestras en relajación (Vogel-Fulcher) y a la existencia de una línea crítica A-T, estos resultados confirman la existencia de un comportamiento crítico correspondiente a una transición hacia un orden de tipo vidrio de espín.

- **Gráficas de Henkel (“Henkel plots”).**

Se realiza el estudio en detalle de la naturaleza de las interacciones entre las nanopartículas que como se ha reflejado en la sección 5.1.3 c) consiste en usar los valores de remanencia isoterma y desmagnetización DC^{69,70} para obtener curvas de Henkel y δM . Ambas medidas se realizan en las muestras: 1/8 y 1/16.

Para obtener los valores de $m_r(H)$ se realizan ciclos de histéresis siguiendo la rutina ilustrada por la línea roja de la Figura 5.8. a una temperatura de 5 K en un rango de valores de H_m , que van desde 6000 Oe ($H_r(\max)$) a 30 Oe con un ritmo de variación de H_m de 100 Oe/min, 200 Oe/min, 400 Oe/min o 800 Oe/min dependiendo del valor de

H_m . Entre cada medida la temperatura de la muestra se eleva a 200 K y se vuelve a enfriar a 5 K en ausencia de campo aplicado. A partir de cada ciclo se obtiene el valor de la remanencia $M_r(H_m)$ que posteriormente se normaliza para obtener $m_r(H)$ utilizando: $m_r(H) = M_r(H) / M_r(\max)$ con $H = H_m / H_{\max}$. $M_r(\max)$ es la remanencia al realizar un ciclo con $H_{\max} = 6000$ Oe a 5K.

En la [Figura 5.23](#) se muestran las medidas de remanencia isoterma con algunos ciclos característicos de ambas muestras.

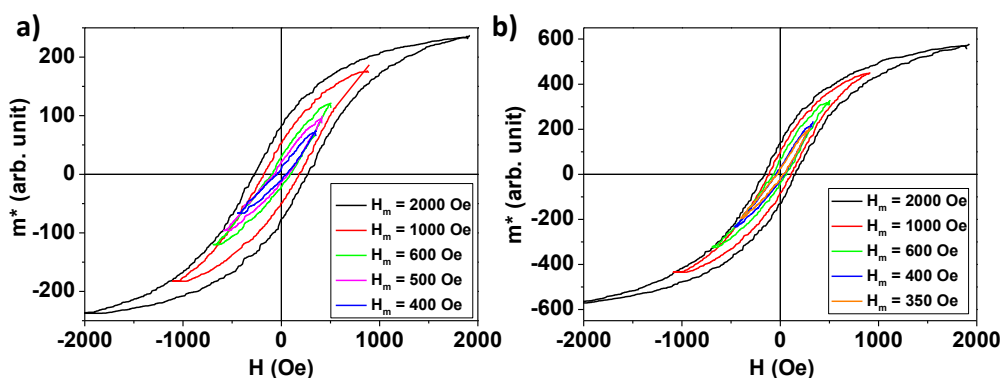


Figura 5.23. Medidas de la remanencia isoterma de las muestras: a) 1/8 y b) 1/16 para algunos valores de H_m .

La [Figura 5.24](#) muestra los resultados las medidas de remanencia isoterma de ambas muestras. Para calcular δM y por la dificultad experimental de usar los mismos campos máximos en los dos protocolos de medida se ha recurrido a un ajuste de $m_r(H)$ (línea roja para cada una de las muestras analizadas).

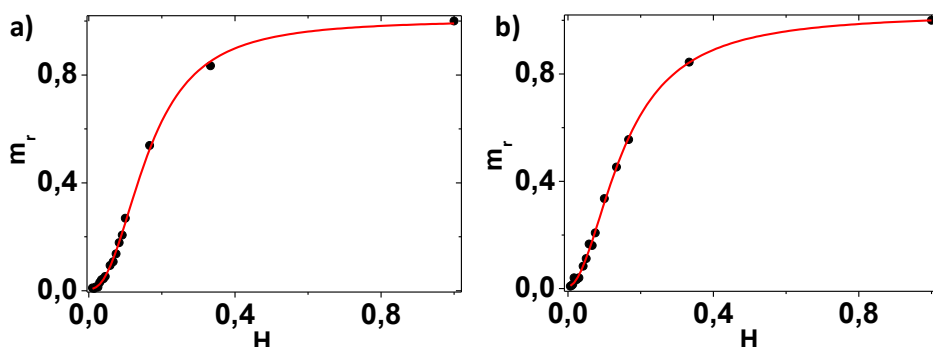


Figura 5.24. Ajuste de los valores de m_r vs H de las muestras: a) 1/8 y b) 1/16.

Para obtener los valores de $m_d(H)$ se realizan medidas de desmagnetización DC siguiendo la línea ilustrada por la línea azul de la [Figura 5.8](#), midiendo desde $H_d(\max)$

= 6000 Oe hasta un valor $-H_d$ con un ritmo de 500 Oe/min y desde $-H_d$ hasta 0 Oe a 500 Oe/min. El valor de imanación en este punto corresponde con $M_d(-H_d)$. Se vuelve a aplicar H_{\max} para iniciar una nueva medida. El valor de H_d en la primera medida es 0 Oe y se irá incrementando una cantidad $-\Delta$ acumulativa en cada medida hasta llegar a la última medida donde valor final de $-H_d$ es de - 6000 Oe. Para cada valor de $-\Delta$ obtendremos un valor de $M_d(-H_d)$. Para la muestra 1/8 $\Delta = -40$ Oe y para la muestra 1/16 $\Delta = -20$ Oe. Para obtener $m_d(H)$ utilizamos: $m_d(H) = M_d(H) / M_r(\max)$ con $H = H_d / H_r(\max)$. En la [Figura 5.25](#) se muestran los datos de las medidas de desmagnetización-DC para algunos valores significativos de $-H_d$ en ambas muestras.

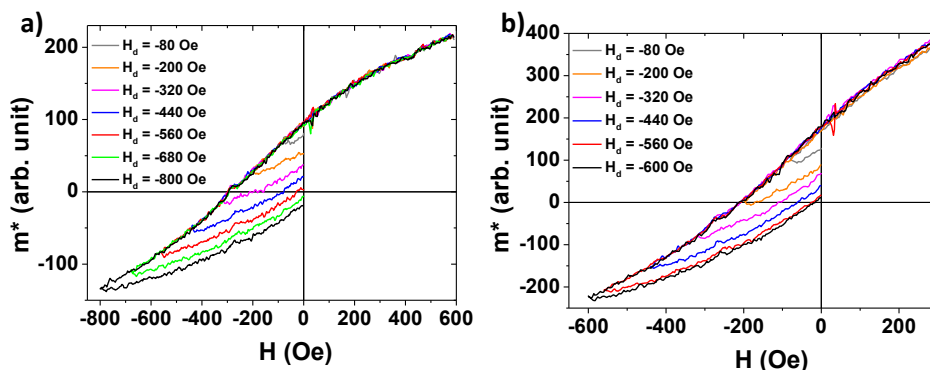


Figura 5.25. Medidas de desmagnetización-DC para las muestras: a) 1/8 y b) 1/16 para algunos valores de H_d .

Las medidas de desmagnetización-DC se representan en la [Figura 5.26](#). Como en las medidas anteriores para calcular δM posteriormente se recurre a un ajuste (línea roja para cada muestra).

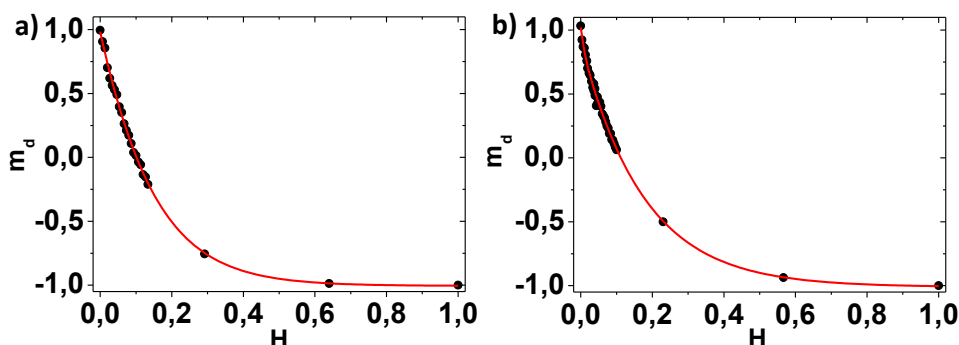


Figura 5.26. m_d vs H con ajuste polinómico (línea roja continua) de las muestras: a) 1/8 y b) 1/16.

A partir de los ajuste $m_r(H)$ y $m_d(H)$ se utiliza la [ecuación 5.xiii](#) para obtener los gráficos de Henkel ([Figura 5.27](#)) y $\delta M(H)$ utilizando la [ecuación 5.xiv](#) ([Figura 5.28](#)).

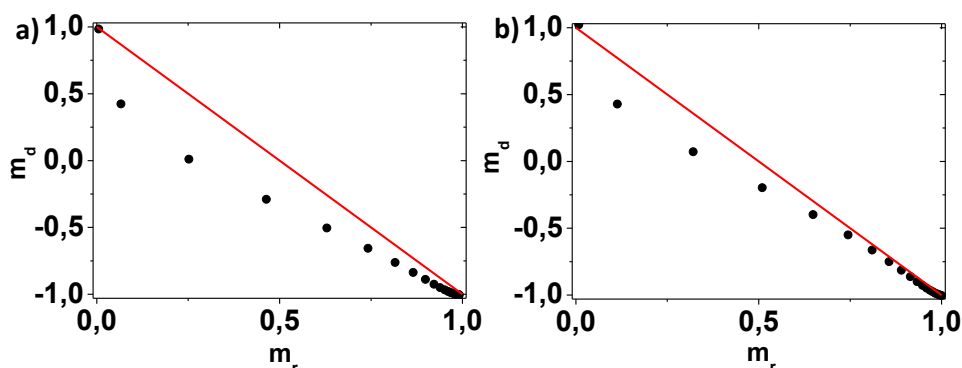


Figura 5.27. Gráficos de Henkel para las muestras a) 1/8 y b) 1/16.

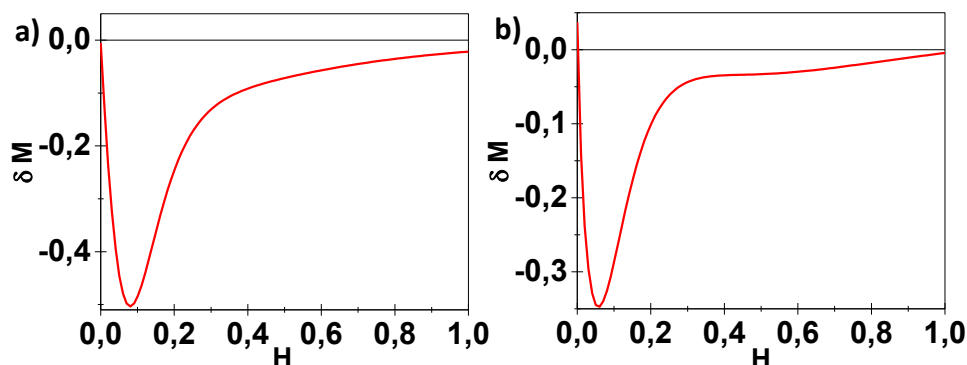


Figura 5.28. δM para las muestras a) 1/8 y b) 1/16.

A partir de las [Figura 5.27](#) y [Figura 5.28](#) se puede concluir que la naturaleza de las interacciones entre las partículas es de tipo dipolar promoviendo un estado desmagnetizado.

- **Memoria magnética.**

Se realizan medidas de memoria en la muestra 1/16. La muestra se enfría desde 200 K a 5 K aplicando un campo de 100 Oe realizando paradas a 14 K, 8 K y 6 K. En cada una de las paradas el campo aplicado se quita durante $t_w = 1.5 \cdot 10^4$ s. Pasado este tiempo el campo aplicado vuelve aplicar (100 Oe) y se continua bajando la T hasta llegar a 5 K. Esta medida está representada en la gráfica de la [Figura 5.29](#) como M_{FC-DN} . La muestra entonces se calienta con un campo aplicado de 100 Oe desde 5 K a 200 K sin ninguna parada (M_{FC-UP}). La curva M_{FC-Ref} representa la medida de referencia

que es una curva FC estándar aplicando un campo de 100 Oe equivalente a las realizadas en la [Figura 5.12](#) para la muestra 1/16.

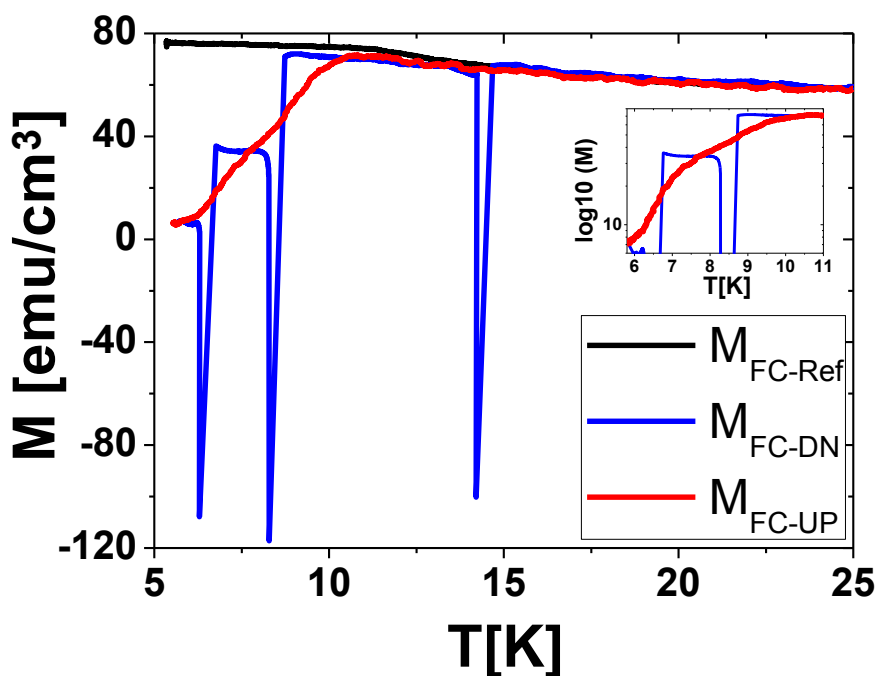


Figura 5.28. Curvas FC: M_{FC-Ref} y M_{FC-UP} . Curva de M vs T con diferentes paradas durante el enfriamiento (M_{FC-DN}).

En la curva M_{FC-DN} se observan caídas de la magnetización por unidad de volumen en cada una de las paradas que se realizan en temperatura. Estas caídas dependen del estado magnético de las nanopartículas. Después del tiempo de espera t_w , cuando se vuelve a aplicar el campo la recuperación de la magnetización depende de cómo de rápido las partículas se alinean con el campo aplicado. De esta manera por debajo de la T_p (8 K y 6 K), debido a una dinámica lenta del sistema la recuperación es menor; por consiguiente las caídas en M son apreciables. Por encima de T_p , M recupera su valor en la parada que se realiza a 14 K. En la curva M_{FC-UP} , la imanación por unidad de volumen muestra variaciones cuasi-reversibles que coinciden con las paradas realizadas como se ve de manera más clara en el recuadro de la [Figura 5.29](#). Este comportamiento ha sido observado en sistemas de nanopartículas y se atribuye a una distribución de barreras de energía.^{41,105} En el proceso de enfriamiento hay una cierta cantidad de nanopartículas activas dinámicamente con un volumen cercano al volumen relacionado con la T_p que se equilibran y permanecen bloqueadas posteriormente durante el enfriamiento y aplicación del campo. Así, en cada una de las paradas la configuración del momento magnético queda grabado en su “memoria” recuperándose

en las oscilaciones que se observan al realizar la curva de calentamiento M_{FC-UP} . Los efectos de memoria son patentes por debajo de T_p (donde la dinámica del conjunto de las nanopartículas disminuye de manera crítica). La disminución de M_{FC-DN} con la disminución de T es un rasgo común en sistemas SSG^{18,41,43} en contraste con sistemas SPM.^{106,107,105}

5.3: Conclusión

A partir de los datos mostrados se puede concluir que la fenomenología observada en las muestras responde a una transición tipo vidrio de espín no canónico. Las nanopartículas experimentan un proceso que a priori podría ser de bloqueo o congelación pero para el que la fenomenología observada está asociada de modo inequívoco a una transición de fase y no a un bloqueo superparamagnético. Las entidades que se congelan son las nanopartículas de Co identificadas por TEM presentan lo que comúnmente se denomina vidrio de superespines (SSG).

El desorden en las muestras está limitado a las posiciones en 2D de las nanopartículas dentro de cada capa de Co. Con respecto a las interacciones competitivas, la dipolar juega el papel más destacado en las muestras. Esto es debido a: i) el tamaño del acoplo del momento de las nanopartículas que es grande (originando campos dipolares del orden de 10 kOe, a primeros vecinos) y ii) el orden de magnitud de las distancias entre las partículas que es grande para que el acoplamiento tipo RKKY sea sustancial. Además las interacciones dipolares incorporan competitividad, ya que son altamente anisotrópicas tanto en magnitud como en signo (produciendo acoplamientos entre momentos paralelos a lo largo de la línea que es paralela al momento de referencia y acoplamientos antiparalelos en el plano que contiene el momento de referencia y perpendicular a su orientación)

Referencias:

- ¹ K. H. Fischer and J. A. Hertz, *Spin Glasses*. (Cambridge University Press, 1993).
- ² K. Moorjani and J. M. D. Coey, *Magnetic Glasses*. (Elsevier, 1984).
- ³ J.A. Mydosh, (CRC Press, 1993).
- ⁴ K Binder and AP Young, *Reviews of Modern Physics* **58** (4), 801 (1986).
- ⁵ S Bedanta and W Kleemann, *Journal of Physics D-Applied Physics* **42** (1) (2009).
- ⁶ J. A. de Toro, UCLM, 2011.
- ⁷ JS Kouvel, *J. Appl. Phys.* **31** (5), S142 (1960).

- 8 V Cannella, JA Mydosh, and JI Budnick, *J. Appl. Phys.* **42** (4), 1689
(1971).
- 9 V Cannella and JA Mydosh, *Physical Review B* **6** (11), 4220 (1972).
- 10 S Nagata, PH Keesom, and HR Harrison, *Physical Review B* **19** (3),
1633 (1979).
- 11 CAM Mulder, AJ Vanduyneveldt, and JA Mydosh, *Physical Review B*
23 (3), 1384 (1981).
- 12 L Lundgren, P Nordblad, and L Sandlund, *Europhysics Letters* **1** (10),
529 (1986).
- 13 C Djurberg, K Jonason, and P Nordblad, *European Physical Journal B*
10 (1), 15 (1999).
- 14 RH Kodama, AE Berkowitz, EJ McNiff, and S Foner, *Physical Review*
Letters **77** (2), 394 (1996).
- 15 B Martinez, X Obradors, L Balcells, A Rouanet, and C Monty, *Physical*
Review Letters **80** (1), 181 (1998).
- 16 C Djurberg, P Svedlindh, P Nordblad, MF Hansen, F Bodker, and S
Morup, *Physical Review Letters* **79** (25), 5154 (1997).
- 17 CE Botez, AH Adair, and RJ Tackett, *Journal of Physics-Condensed*
Matter **27** (7) (2015).
- 18 S Chandra, H Khurshid, WF Li, GC Hadjipanayis, MH Phan, and H
Srikanth, *Physical Review B* **86** (1) (2012).
- 19 K Hiroi, H Kura, T Ogawa, M Takahashi, and T Sato, *Journal of*
Physics-Condensed Matter **26** (17) (2014).
- 20 S Sahoo, O Petravic, C Binek, W Kleemann, JB Sousa, S Cardoso, and
PP Freitas, *Physical Review B* **65** (13) (2002).
- 21 F Jimenez-Villacorta, J Sanchez-Marcos, E Cespedes, M Garcia-
Hernandez, and C Prieto, *Physical Review B* **82** (13) (2010).
- 22 J Alonso, ML Fdez-Gubieda, JM Barandiaran, A Svalov, LF Barquin,
DA Venero, and I Orue, *Physical Review B* **82** (5) (2010).
- 23 J. Alonso, Universidad del Pais Vasco., 2010.
- 24 A Chiolerio and P Allia, *Nanoparticles Featuring Electromagnetic*
Properties: From Science to Engineering. (Research Signpost, 2012).
- 25 J Alonso, ML Fdez-Gubieda, G Sarmiento, J Chaboy, R Boada, AG
Prieto, D Haskel, MA Laguna-Marco, JC Lang, C Meneghini, LF
Barquin, T Neisius, and I Orue, *Nanotechnology* **23** (2) (2012).
- 26 J Du, B Zhang, RK Zheng, and XX Zhang, *Physical Review B* **75** (1)
(2007).
- 27 O Petravic, *Superlattices and Microstructures* **47** (5), 569 (2010).
- 28 MF Hansen, PE Jonsson, P Nordblad, and P Svedlindh, *Journal of*
Physics-Condensed Matter **14** (19), 4901 (2002).
- 29 D Fiorani, J Tholence, and JL Dormann, *Journal of Physics C-Solid*
State Physics **19** (27), 5495 (1986).

- 30 S Morup, F Bodker, PV Hendriksen, and S Linderorth, *Physical Review*
31 *B* **52** (1), 287 (1995).
- 32 RJ Tackett, AW Bhuiya, and CE Botez, *Nanotechnology* **20** (44)
(2009).
- 33 K Nadeem, H Krenn, T Traussing, and I Letofsky-Papst, *J. Appl. Phys.*
34 **109** (1) (2011).
- 35 E Winkler, RD Zysler, MV Mansilla, and D Fiorani, *Physical Review B*
36 **72** (13) (2005).
- 37 S Sharma, RS Ningthoujam, and NS Gajbhiye, *Chemical Physics*
38 *Letters* **558**, 48 (2013).
- 39 S Morup, MB Madsen, J Franck, J Villadsen, and CJW Koch, *Journal*
40 *of Magnetism and Magnetic Materials* **40** (1-2), 163 (1983).
- 41 D Altbir, JD eCastro, and P Vargas, *Physical Review B* **54** (10), R6823
42 (1996).
- 43 JA De Toro, MAL de la Torre, JM Riveiro, A Beesley, JP Goff, and MF
44 Thomas, *Physical Review B* **69** (22) (2004).
- 45 T Jonsson, J Mattsson, C Djurberg, FA Khan, P Nordblad, and P
46 Svedlindh, *Physical Review Letters* **75** (22), 4138 (1995).
- 47 D Parker, V Dupuis, F Ladieu, JP Bouchaud, E Dubois, R Perzynski,
48 and E Vincent, *Physical Review B* **77** (10) (2008).
- 49 H Mamiya, I Nakatani, and T Furubayashi, *Physical Review Letters* **82**
(21), 4332 (1999).
- M Sasaki, PE Jonsson, H Takayama, and H Mamiya, *Physical Review*
B **71** (10) (2005).
- P Poddar, T Telem-Shafir, T Fried, and G Markovich, *Physical Review*
B **66** (6) (2002).
- M Suzuki, SI Fullem, IS Suzuki, LY Wang, and CJ Zhong, *Physical*
Review B **79** (2) (2009).
- CE Botez and JL Morris, *Nanotechnology* **27** (11) (2016).
- JL Dormann, R Cherkaoui, L Spinu, M Nogues, F Lucari, F D'Orazio, D
Fiorani, A Garcia, E Tronc, and JP Jolivet, *Journal of Magnetism and*
Magnetic Materials **187** (2), L139 (1998).
- W Kleemann, O Petravic, C Binek, GN Kakazei, YG Pogorelov, JB
Sousa, S Cardoso, and PP Freitas, *Physical Review B* **63** (13) (2001).
- S Sahoo, O Petravic, W Kleemann, S Stappert, G Dumpich, P Nordblad,
S Cardoso, and PP Freitas, *Applied Physics Letters* **82** (23), 4116
(2003).
- X Chen, S Bedanta, O Petravic, W Kleemann, S Sahoo, S Cardoso, and
PP Freitas, *Physical Review B* **72** (21) (2005).
- R Lopez-Ruiz, F Luis, J Sese, J Bartolome, C Deranlot, and F Petroff,
Epl **89** (6) (2010).

- 50 D Peddis, M Hudl, C Binns, D Fiorani, P Nordblad, G Goll, HV
Lohneysen, A Loidl, T Pruschke, M Richter, L Schultz, C Surgers, and J
Wosnitza, International Conference on Magnetism (Icm 2009) **200**
(2010).
- 51 T Jonsson, P Svedlindh, and MF Hansen, Physical Review Letters **81**
(18), 3976 (1998).
- 52 T Jonsson, P Nordblad, and P Svedlindh, Physical Review B **57** (1),
497 (1998).
- 53 S Bedanta, T Eimuller, W Kleemann, J Rhensius, F Stromberg, E
Amaladass, S Cardoso, and PP Freitas, Physical Review Letters **98** (17)
(2007).
- 54 EAM Vanalphen and WJM Dejonge, Physical Review B **51** (13), 8182
(1995).
- 55 J Xu, MA Howson, BJ Hickey, D Greig, E Kolb, P Veillet, and N
Wiser, Physical Review B **55** (1), 416 (1997).
- 56 J Garcia-Otero, M Porto, J Rivas, and A Bunde, Physical Review
Letters **84** (1), 167 (2000).
- 57 P Allia, M Coisson, P Tiberto, F Vinai, M Knobel, MA Novak, and WC
Nunes, Physical Review B **64** (14) (2001).
- 58 F Luis, JM Torres, LM Garcia, J Bartolome, J Stankiewicz, F Petroff, F
Fettar, JL Maurice, and A Vaures, Physical Review B **65** (9) (2002).
- 59 RJ Tackett, JG Parsons, BI Machado, SM Gaytan, LE Murr, and CE
Botez, Nanotechnology **21** (36) (2010).
- 60 T Jonsson, K Jonason, P Jonsson, and P Nordblad, Physical Review B
59 (13), 8770 (1999).
- 61 J. R. L. Dealmeida and D. J. Thouless, Journal of Physics a-
Mathematical and General **11** (5), 983 (1978).
- 62 LE WENGER and JA MYDOSH, Physical Review B **29** (7), 4156
(1984).
- 63 SF EDWARDS and PW ANDERSON, Journal of Physics F-Metal
Physics **5** (5), 965 (1975).
- 64 D SHERRINGTON and S KIRKPATRICK, Physical Review Letters
35 (26), 1792 (1975).
- 65 H Singh, T Ono, T Chakraborty, K Srikanth, A Venimadhav, R
Chandra, C Mitra, and U Kumar, Journal of Nanoparticle Research **16**
(4), 1 (2014).
- 66 S Ghara, BG Jeon, K Yoo, KH Kim, and A Sundaresan, Physical
Review B **90** (2) (2014).
- 67 IA CAMPBELL, D ARVANITIS, and A FERT, Physical Review
Letters **51** (1), 57 (1983); LG Wang, CM Zhu, DLGC Bao, ZM Tian,
and S Yuan, Journal of Materials Science **50** (17), 5904 (2015).
- 68 O Henkel, Physica Status Solidi **7** (3), 919 (1964).

- 69 M Emura, DR Cornejo, and FP Missell, *J. Appl. Phys.* **87** (3), 1387
(2000).
- 70 EP Wohlfarth, *J. Appl. Phys.* **29** (3), 595 (1958).
- 71 MI Montero, F Cebollada, MP Morales, JM Gonzalez, and A Hernando,
J. Appl. Phys. **83** (11), 6277 (1998).
- 72 DR Cornejo, FP Missell, and JM Gonzalez, *J. Appl. Phys.* **79** (8), 6312
(1996).
- 73 CE Johnson and WF Brown, *J. Appl. Phys.* **29** (12), 1699 (1958).
- 74 A.G. Savchenko, V.P. Menushenkov, Yu.E. Skuratovskij, A.V. Shakin,
N.A. Dobrynin, and A.S. Morgunov, in *16 th International
Conference on Metallurgy and Materials* (2007).
- 75 RD Mcmichael, F Vajda, and E Dellatorre, *J. Appl. Phys.* **75** (10), 5692
(1994).
- 76 M. I. Oliva, Universidad Nacional de Cordoba, 2005.
- 77 F Bitter, *Physical Review* **38** (3), 528 (1931).
- 78 D Peddis, C Cannas, A Musinu, and G Piccaluga, *Chemistry-a
European Journal* **15** (32), 7822 (2009).
- 79 JC Denardin, AL Brandl, M Knobel, P Panissod, AB Pakhomov, H Liu,
and XX Zhang, *Physical Review B* **65** (6) (2002).
- 80 A Labarta, X Batlle, B Martinez, and X Obradors, *Physical Review B*
46 (14), 8994 (1992).
- 81 JP Chen, CM Sorensen, KJ Klabunde, and GC Hadjipanayis, *Physical
Review B* **51** (17), 11527 (1995).
- 82 WJ Feng, D Li, WF Li, S Ma, YB Li, DK Xiong, WS Zhang, and ZD
Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* **425** (1-2), 4 (2006).
- 83 B Martinez, F Sandiumenge, I Golosovski, S Gali, A Labarta, and X
Obradors, *Physical Review B* **48** (22), 16440 (1993).
- 84 M Khalid, A Setzer, M Ziese, P Esquinazi, D Spemann, A Poppl, and E
Goering, *Physical Review B* **81** (21) (2010).
- 85 W Sucksmith and JE Thompson, *Proceedings of the Royal Society of
London Series a-Mathematical and Physical Sciences* **225** (1162), 362
(1954).
- 86 BJ Hickey, MA Howson, D Greig, and N Wiser, *Physical Review B* **53**
(1), 32 (1996).
- 87 J Bartolome, F Bartolome, LM Garcia, F Luis, F Petroff, V Cros, H
Jaffres, A Vaures, J Franse, Eremenko V, and Sirenko V, *Smart
Materials For Ranging Systems* **226**, 1 (2006).
- 88 M Respaud, JM Broto, H Rakoto, AR Fert, L Thomas, B Barbara, M
Verelst, E Snoeck, P Lecante, A Mosset, J Osuna, T Ould-Ely, C
Amiens, and B Chaudret, *Physical Review B* **57** (5), 2925 (1998).
- 89 P Beauvillain, C Dupas, JP Renard, and P Veillet, *Physical Review B*
29 (7), 4086 (1984).

- 90 A Malinowski, VL Bezusyy, R Minikayev, P Dziawa, Y Syryanny, and
M Sawicki, *Physical Review B* **84** (2) (2011).
- 91 T Mori and H Mamiya, *Physical Review B* **68** (21) (2003).
- 92 TD Yamamoto, A Kotani, H Nakajima, R Okazaki, H Taniguchi, S
Mori, and I Terasaki, *Journal of the Physical Society of Japan* **85** (3)
(2016).
- 93 LF Barquin, RG Calderon, and Q Pankhurst, *Fifth International
Conference on Fine Particle Magnetism* **17**, 87 (2005).
- 94 YL Raikher and VI Stepanov, *Physical Review B* **55** (22), 15005
(1997).
- 95 T Jonsson, J Mattsson, P Nordblad, and P Svedlindh, *Journal of
Magnetism and Magnetic Materials* **168** (3), 269 (1997).
- 96 JL Tholence, A Benoit, A Mauger, M Escorne, and R Triboulet, *Solid
State Communications* **49** (5), 417 (1984).
- 97 J Ferre, J Rajchenbach, and H Maletta, *J. Appl. Phys.* **52** (3), 1697
(1981).
- 98 JL Tholence, *Physica B & C* **108** (1-3), 1287 (1981).
- 99 J Lago, SJ Blundell, A Eguia, M Jansen, and T Rojo, *Physical Review
B* **86** (6) (2012).
- 100 R. Loloee, P. A. Schroeder, W. P. Pratt, J. Bass, and A. Fert, *Physica B*
204 (1-4), 274 (1995).
- 101 H Vogel, *Physikalische Zeitschrift* **22**, 645 (1921).
- 102 M Thakur, M Patra, S Majumdar, and S Giri, *J. Appl. Phys.* **105** (7)
(2009).
- 103 PC Hohenberg and BI Halperin, *Reviews of Modern Physics* **49** (3),
435 (1977).
- 104 AT Ogielski, *Physical Review B* **32** (11), 7384 (1985).
- 105 RK Zheng, HW Gu, and XX Zhang, *Physical Review Letters* **93** (13)
(2004).
- 106 H Mamiya, I Nakatani, and T Furubayashi, *Physical Review Letters* **80**
(1), 177 (1998).
- 107 Y Sun, MB Salamon, K Garnier, and RS Averbach, *Physical Review
Letters* **91** (16) (2003).

Capítulo 6: Caracterización magnética detallada:
Multicapas del Grupo III.

Capítulo 6: Caracterización magnética detallada: Multicapas del Grupo III.

Este capítulo se centra en la fenomenología específica de las muestras del Grupo III. Las multicapas que pertenecen a este grupo, ordenadas respecto a su concentración relativa de Co (X_{Co}) en orden ascendente, son: $[Ag_2/Co_1] \times 32$ ($X_{Co}=0.333$), $[Ag_8/Co_4] \times 8$ ($X_{Co}=0.333$), $[Ag_{10.3}/Co_{6.5}] \times 4$ ($X_{Co}=0.387$), $[Ag_{2.55}/Co_{1.7}] \times 16$ ($X_{Co}=0.4$), $[Ag_4/Co_4] \times 8$ ($X_{Co}=0.5$), $[Ag_{5.1}/Co_{6.5}] \times 4$ ($X_{Co}=0.56$) y $[Ag_{2.55}/Co_{6.5}] \times 4$ ($X_{Co}=0.718$). Una de las principales características que diferencia al Grupo III de los otros grupos es el desplazamiento de los ciclos de histéresis observado en el eje del campo en ciertos rangos de temperaturas, y que sugiere la posible existencia de una fenomenología “*exchange bias*” (EB). Por ello, se presenta en primer lugar una breve introducción de este fenómeno.

6.1: Introducción: Fenomenología “*Exchange bias*” (EB)

Cuando materiales con intercaras que separan fases ferromagnéticas (FM) y antiferromagnéticas (AFM), son enfriados en presencia de un campo magnético estático a través de la temperatura de Néel (T_N) de la fase AFM, siendo la temperatura de Curie (T_C) de la fase FM mayor que T_N , (es decir, enfriando desde una temperatura T_i hasta una temperatura T_f de forma que $T_f < T_N < T_i < T_C$), se induce en la fase FM una anisotropía unidireccional (asociada a la fenomenología “*exchange bias*”).^{1, 2, 3, 4, 5, 6}

Esa anisotropía unidireccional del fenómeno EB fue descubierta en 1956 por Meiklejohn y Bean (Figura 6.1) cuando estudiaban pequeñas partículas de Co (2 nm) cuya superficie se había oxidado (formando partículas con una estructura “*core/shell*” donde el núcleo de Co estaba recubierto por una fina capa de su óxido nativo CoO).⁷ Desde entonces el fenómeno EB se ha reportado en muchísimos y muy diferentes sistemas que contienen intercaras FM-AFM,¹ tanto para sistemas de pequeñas partículas^{2,3,4} y de otros tipos de nanoestructuras, como para materiales inhomogéneos,^{2,5,6} láminas FM sobre monocristales AFM,⁸ y láminas delgadas tipo bicapa¹ donde una capa FM se acopla a una capa AFM (entre estos últimos pueden citarse, por ejemplo, bicapas de $Ni_{80}Fe_{20}/Fe_{50}Mn_{50}$, o bicapas Co/CoO con espesores en el rango de 300-1400 Å).^{9,10} También se ha reportado EB en otros tipos de intercaras donde participan por ejemplo materiales ferrimagnéticos¹ o vidrios de espín¹ (tanto canónicos como SG-like), según se detallará más adelante.

La fenomenología EB, ampliamente descrita en artículos de revisión específicos,¹ está presente en numerosas aplicaciones, como imanes permanentes,¹¹ materiales de

grabación magnética¹ y estabilizadores de dominios en cabezas lectoras basados en magnetoresistencia anisótropa.¹² Es de reseñar el interés tecnológico en los sistemas con fenomenología EB por: i) la reducción de los campos de saturación requeridos en estos sistemas para observar magnetoresistencia gigante (GMR), en comparación con los requeridos en sistemas estándar GMR de multicapas;¹ el potencial del fenómeno EB como método (patentado después por Seagate) para aumentar la anisotropía efectiva de nanopartículas FM, de modo que permita obtener estabilidad magnética en volúmenes muy pequeños e incrementar así la densidad de información almacenada; y iii) el papel fundamental del fenómeno EB en dispositivos avanzados de válvulas de espín y de efecto túnel.

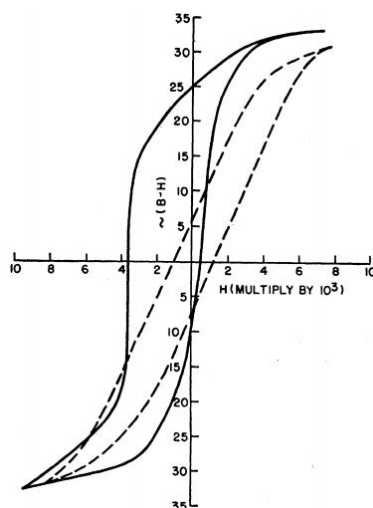


Figura 6.1. Ciclos de histéresis (medidos a $T=77$ K) de partículas de Co recubiertas de una fina capa de CoO; la línea discontinua corresponde a la medida con protocolo ZFC, y la línea continua al protocolo FC.⁷

El ciclo de histéresis de un sistema AFM-FM medido a una temperatura T_f , después de enfriar con campo (protocolo FC) desde T_i hasta T_f (con $T_f < T_N < T_i < T_C$), se desplaza a lo largo del eje del campo (Figura 6.1), generalmente en la dirección opuesta a la del campo aplicado durante el enfriamiento (es decir, hacia valores negativos del campo, por el convenio de signos utilizado). Además se produce un incremento del campo coercitivo respecto a la medida realizada con protocolo ZFC. La fenomenología EB incluye, entre otros, esos dos efectos (desplazamiento del ciclo y endurecimiento), que son los más conocidos. Ambos desaparecen a (o cerca de) la temperatura de Néel (T_N) de la fase AFM, por lo que se consideró que la presencia de la fase AFM es la causa la anisotropía unidireccional.¹ Es importante puntualizar que dichos efectos no se observan (o son menores) cuando la intercara FM-AFM es enfriada en modo ZFC

desde un estado desmagnetizado, pero aún están presentes cuando se enfría en modo ZFC desde un estado remanente.¹

La Figura 6.2 ilustra el carácter unidireccional de la nueva anisotropía generada en el fenómeno EB. La magnetometría de torque en una medida a $T_F < T_N$, tras enfriar con protocolo FC, presenta una componente $\sin\phi$ adicional a la imanación de par Γ , siendo ϕ el ángulo entre el campo magnético aplicado en la medida y el campo aplicado durante el enfriamiento con protocolo FC. En la Figura 6.2 se muestra la combinación de una componente $\sin^2\phi$ (anisotropía uniaxial) y una componente $\sin\phi$, para una lámina de Co parcialmente oxidada (intercalara Co/CoO). Un torque puramente uniaxial ($\sin^2\phi$) tiene dos mínimos, separados 180° . Sin embargo, en un sistema AFM-FM, debido a la presencia de la componente adicional $\sin\phi$, la magnetización de torque tiene un mínimo absoluto. Es decir, en vez de tener una anisotropía uniaxial (dos configuraciones equivalentes en direcciones fáciles con sentidos opuestos), la imanación en sistemas AFM-FM sólo tiene una dirección fácil (en un único sentido), lo que justifica el nombre de anisotropía unidireccional.^{1,10}

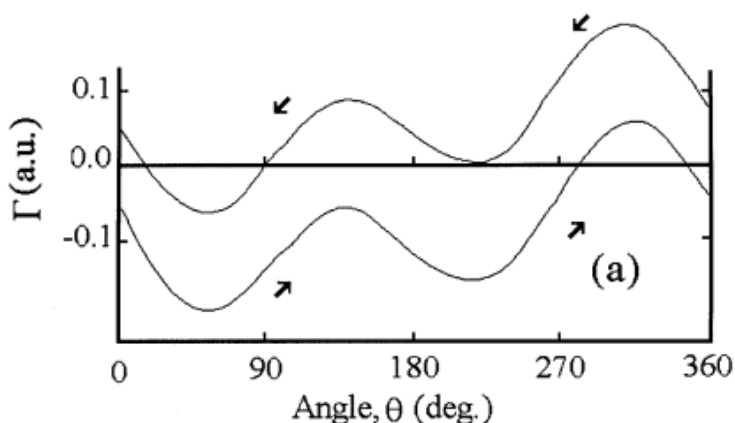


Figura 6.2. Magnetización de par (Γ) de una lámina de Co oxidada (intercalara Co-CoO) medida a $T = 77$ K después de enfriar con protocolo FC.¹⁰

Hay en general bastante acuerdo en la bibliografía respecto a considerar que el origen físico del fenómeno de “exchange bias” es la interacción de canje (“exchange coupling”) entre los componentes FM y AFM en la intercalara. La forma en que ese acoplo se traslada luego a nivel microscópico al fenómeno EB en los distintos sistemas materiales resulta sin embargo mucho más compleja y controvertida, habiendo sido propuestos diferentes modelos.

Entre los numerosos estudios reportados sobre la fenomenología EB, son de reseñar los resultados de microscopia-espectroscopia obtenidos (usando dicroísmo magnético

con rayos-X, dependiente de la polarización) para capas delgadas (FM) de Co crecidas sobre un material AFM (LaFeO_3); dichos resultados indican una relación directa entre las configuraciones de los espines en cada material a ambos lados de la intercara, mostrando que el alineamiento de los espines del material FM está determinado, dominio por dominio, por las direcciones de los espines en la capa AFM situada justo debajo.

Desde un punto de vista puramente cualitativo (no estricto), es frecuente en la bibliografía^{2, 3} ofrecer una imagen intuitiva de la fenomenología EB asumiendo una interacción de canje en la intercara AFM-FM, y considerando un esquema como el representado en la [Figura 6.3](#), para explicar por ejemplo los efectos observados en las medidas de los ciclos de histéresis de estos materiales:

Cuando se aplica un campo magnético en el rango de temperatura $T_N < T < T_C$, los espines del material FM (acoplados en orientaciones paralelas) se alinean con el campo, mientras que los del material AFM permanecen orientados de manera aleatoria o desordenada ([Figura 6.3 a](#)). Cuando se enfría en presencia de campo hasta una temperatura $T_f < T_N$, debido a la interacción en la intercara, los espines del material AFM que están más próximos al material FM se alinean con los de éste (se asume una interacción ferromagnética); el resto de espines del material AFM se ordenan para producir una imanación cero ([Figura 6.3 b](#)).

Cuando se invierte el campo aplicado, [Figura 6.3 c](#)), los espines del material FM empiezan a rotar (para intentar alinearse con el campo). Si la anisotropía del material AFM es suficientemente grande, los espines del material AFM no cambian su orientación, y la interacción entre espines en la intercara FM-AFM trata entonces de alinear (ferromagnéticamente) los espines del material FM con los espines del material AFM más próximos a la intercara; o dicho de otro modo, los espines AFM de la intercara ejercen un torque o par microscópico para intentar mantener a los espines del material FM en su orientación inicial. Los espines del material FM tienen así una única configuración estable; es decir, hay una anisotropía unidireccional. El campo necesario para invertir completamente la orientación de los espines de la capa FM será por tanto mayor que si no estuviera en contacto con el material AFM (pues se requiere un campo adicional para vencer el torque o par que ejercen los espines del material AFM de la intercara). Sin embargo, una vez que los espines del material FM han sido invertidos ([Figura 6.3 d](#)) y el campo se aplica de nuevo en la dirección inicial, se va a requerir un valor menor del campo para que los espines del material FM empiecen a rotar, debido a la interacción de canje con los espines AFM de la intercara, que en este caso ejercerán un par en la misma dirección que el campo ([Figura 6.3 e](#)).

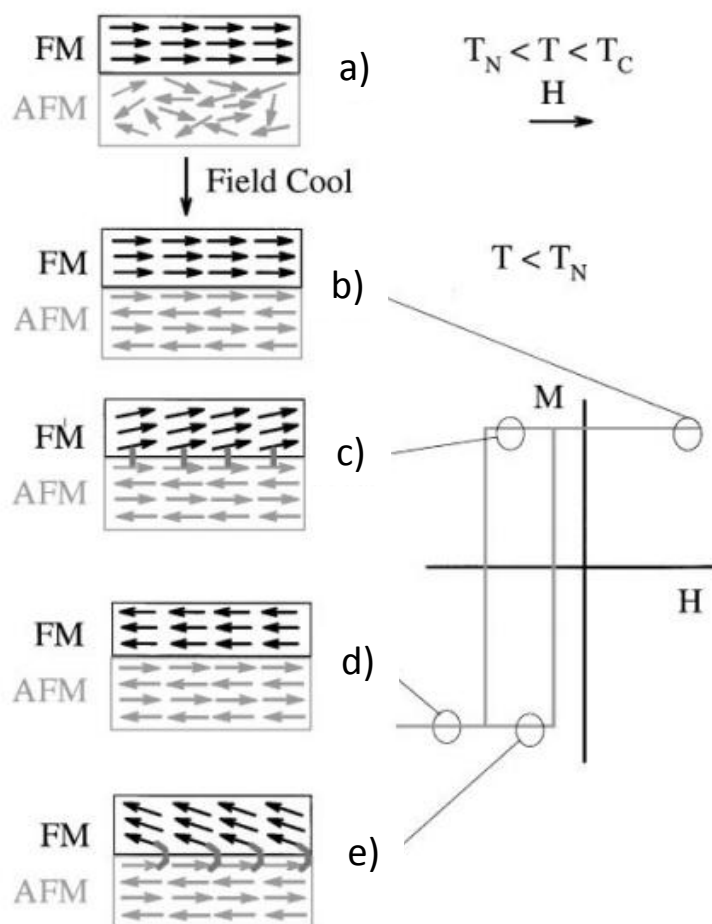


Figura 6.3. Diagrama esquemático de la configuración de espines en una bicapa FM-AFM en las diferentes etapas de medida de un ciclo de histéresis, para explicar de forma cualitativa el desplazamiento del ciclo cuando la fenomenología “exchange bias” está presente.¹ NOTA: Las configuraciones de espín dibujadas en la figura sólo son un esquema para ilustrar el efecto del acoplo en la intercara, y no pueden considerarse configuraciones reales del sistema.¹

Diversas técnicas han sido utilizadas en la bibliografía para estudiar el fenómeno EB y los efectos relacionados. Las más comunes son magnetometría^{13,14,15,16} y medidas de torque,^{17,18} resonancia ferromagnética,^{19,20} difracción de neutrones,^{21,22} magnetoresistencia,^{23,24,25} susceptibilidad-AC,^{26,24,27} observación de dominios,^{28,10,29} dispersión de Brillouin,³⁰ dicroísmo magnético y efecto Mössbauer.^{31,32}

Finalmente, en relación a los materiales con comportamiento tipo vidrio de espín (en sus distintas modalidades) y la fenomenología EB, debe señalarse que muchos de los materiales y sistemas que presentan EB no tienen definida de manera clara una intercara AFM-FM, o tienen múltiples intercaras aleatorias AFM-FM. Es el caso, por ejemplo, de materiales donde las interacciones magnéticas, debido a la disposición de los momentos magnéticos, crean diferentes áreas con interacciones netas AFM o FM. En esta categoría se incluyen sistemas con fenomenología de vidrio de espín y algunos ferrimagnéticos.¹ Así, efectos típicos del fenómeno EB, como el desplazamiento de los ciclos,^{5,6,33,34} o la componente $\sin\phi$ en magnetometría torque,^{5,6} han sido reportados en materiales con comportamientos de vidrio de espín. El mencionado acoplo entre fases, o al menos entre diferentes regímenes del material, se ha visto por ejemplo en vidrios de espín formados por aleaciones que contienen Mn^{35,36,37,38} o $\text{Au}_{1-x}\text{-Fe}_x$,³⁹ tanto en sistemas policristalinos^{36,37} como en monocristales³⁵ y en lámina delgada,³⁸ así como en sistemas amorfos, especialmente de Fe y Mn.^{40,41}

En otros casos el material con comportamiento de vidrio de espín reemplaza al material AFM, siendo por ejemplo uno de las componentes de las bicapas, de modo que la capa FM en bicapas FM-vidrio de espín⁴⁵ (o la capa ferrimagnética en bicapas ferri-vidrio de espín)⁴² muestra propiedades típicas de la fenomenología EB, como ha sido reportado para bicapas Co/CuMn en el caso de intercaras FM/SG,⁴⁵ o para bicapas de NiFe_2O_4 cristalino/amorfo (ferri-vidrio de espín).^{42,19} Los resultados de numerosos trabajos sobre sistemas de nanopartículas (NPs) indican que el comportamiento tipo vidrio de espín (*SG-like*) puede ser asimismo dominante en la superficie o en la intercara de partículas con un núcleo FM que presentan efectos EB; en particular, esto ha sido reportado para NPs de Co recubiertas con una capa de CoO. Recientemente se ha sugerido incluso que el comportamiento *SG-like* podría estar implicado en la fenomenología EB observada en ciertos sistemas materiales con morfología de bicapa que anteriormente habían sido considerados sistemas con intercaras FM/AFM (y que según esta otra interpretación serían intercaras FM/SG-like).

6.2: Características del Grupo III de multicapas

El objetivo de esta sección es señalar las principales diferencias que presenta el Grupo III de multicapas Ag/Co frente a los otros dos grupos (GI y GII); la mayoría de estas diferencias se han ido mencionando en el Capítulo 4, por lo que en esta sección se plantearán de forma resumida.

- **a)** Las muestras del Grupo III presentan, a bajas temperaturas, un desplazamiento (Δ) de los ciclos de histéresis en el eje del campo que no se ha observado en ninguno de los otros dos grupos de muestras para medidas realizadas en las mismas condiciones, según puede verse en las Figuras 4.10 y 4.12 del Capítulo 4. Incluso aunque ese primer conjunto de medidas de todas las muestras no se realizó con un protocolo FC, el desplazamiento observado en los ciclos de las del Grupo III sugiere la posibilidad de que exista una fenomenología “*exchange bias*” en estas multicapas, teniendo en cuenta la evolución del desplazamiento con la temperatura de medida del ciclo (Figura 4.16), y que las medidas no se realizaron siguiendo un protocolo ZFC desde un estado desmagnetizado. En unos casos el desplazamiento observado en los ciclos es hacia la derecha (hacia valores positivos del campo), y en otros casos hacia la izquierda, que corresponden respectivamente a valores positivos o negativos de Δ en la Figura 4.16. En medidas FC de sistemas con fenomenología EB, los desplazamientos Δ son generalmente negativos, pero hay que tener en cuenta que en las medidas de las Figuras 4.10, 4.12 y 4.16 no se seguía un protocolo FC, ni se partía siempre (para cada temperatura y cada muestra) de una misma situación inicial.

Por todo ello, cuando se empezaron a investigar en detalle las posibles causas de los desplazamientos observados en esas medidas iniciales descritas en el Capítulo 4, se decidió realizar una nueva medida de los ciclos de histéresis en función de la temperatura para una de las multicapas del Grupo III, esta vez con protocolo FC, a fin de comprobar si se confirmaba el desplazamiento de los ciclos y podía entonces asociarse claramente a una fenomenología EB. Se eligió una muestra (la multicapa $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4] \times 8$) que en las medidas anteriores presentaba desplazamientos de los ciclos hacia la derecha (valores positivos de Δ). En esta nueva medida, realizada con protocolo FC, se parte siempre de la misma situación inicial (enfriando desde temperatura ambiente con el mismo campo máximo aplicado (6 KOe) y la misma dirección de saturación inicial) hasta la temperatura a la que se mide el ciclo, repitiendo esta operación para cada uno de los ciclos.

En la inserción de la Figura 6.4 se muestran los ciclos de histéresis así obtenidos, para temperaturas desde $T=290\text{ K}$ hasta $T=5\text{ K}$. Puede verse que, a bajas temperaturas, también con este protocolo FC los ciclos presentan desplazamientos en el eje del campo, y en este caso es hacia la izquierda (valores negativos de Δ), como es habitual

en la fenomenología de “*exchange bias*”. La evolución del desplazamiento con la temperatura es asimismo consistente con lo reportado para la fenomenología EB,¹ de forma que estas medidas FC permiten concluir la presencia de EB en la multicapa $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]_{\times 8}$; el desplazamiento Δ medido en este caso (con protocolo FC) se puede designar a partir de ahora como Hex, al estar claramente asociado a un fenómeno EB.

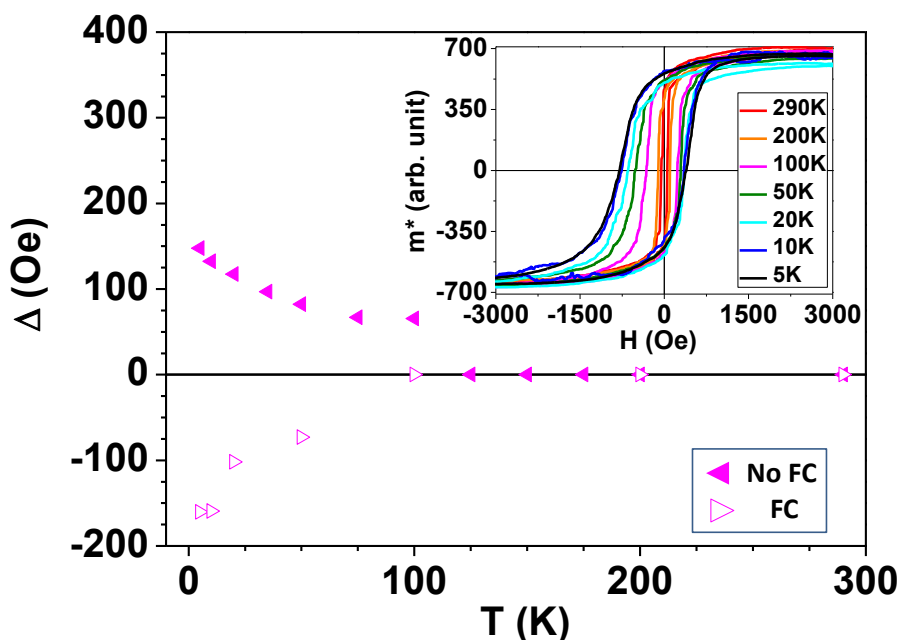


Figura 6.4. Desplazamiento (Δ) de los ciclos de histéresis en función de la temperatura (T), para la multicapa $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]_{\times 8}$, en dos series de medidas con diferentes protocolos de enfriamiento (FC y no FC), siendo la serie FC 16 meses posterior. En la inserción se muestran los ciclos de las medidas realizadas con protocolo FC, enfriando con un campo aplicado de $H_{\text{max}}=6 \text{ kOe}$ desde $T=290\text{K}$.

La gráfica de la [Figura 6.4](#) muestra los valores del desplazamiento Δ obtenidos a las distintas temperaturas para esta multicapa $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]_{\times 8}$, tanto en la medida inicial descrita en el Capítulo 4 (realizada con un protocolo No-FC), como en la nueva medida realizada con protocolo FC (que es 16 meses posterior). La evolución del desplazamiento Δ con la temperatura es bastante similar en ambos casos (salvo el signo de Δ , que en un caso es positivo y en el otro negativo). También son similares los valores absolutos del desplazamiento que se obtienen para cada temperatura en ambos experimentos. Este resultado apoya pues la hipótesis de que el desplazamiento observado para las multicapas del Grupo III en las medidas iniciales de los ciclos (descritas en el Capítulo 4) podría corresponder realmente a un efecto de “*exchange bias*”.

Aunque el desplazamiento (en valor absoluto) de los ciclos es similar en ambas series de medidas (FC y no FC) en esta muestra, comparando los ciclos de la [Figura 6.4](#) y los de la [Figura 4.10 I](#)) se observa un claro aumento de la coercitividad en la medida FC. Ese aumento podría estar ligado al cambio de protocolo de enfriamiento, pues la fenomenología EB produce un aumento del campo coercitivo H_c en las medidas FC (respecto a las ZFC que parten de un estado desmagnetizado).¹ No obstante, teniendo en cuenta el tiempo transcurrido entre ambas medidas (16 meses), a priori no se puede descartar que se hayan producido también variaciones en el estado y propiedades de la muestra, y que el aumento de la coercitividad esté asociado por ejemplo a un proceso de envejecimiento.

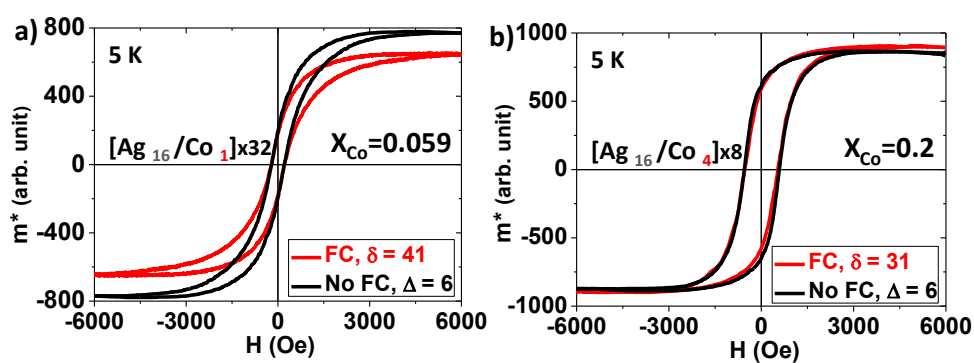


Figura 6.5. Ciclos de histéresis obtenidos a 5K en multicapas de los Grupos I y II: a) $[Ag_{16}/Co_1] \times 32$ y b) $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$, para las medidas iniciales descritas en Capítulo 4 (No-FC), y meses después con protocolo FC; δ indica el tiempo transcurrido desde la fecha de crecimiento de la multicapa hasta realización de la medida magnética.

Tras analizar los resultados de esta medida FC en la multicapa $[Ag_4/Co_4] \times 8$ del Grupo III, y con el propósito de averiguar si las multicapas de los otros dos grupos presentan o no efectos de “exchange bias” cuando los ciclos de histéresis se miden con protocolo FC, o si se detectan indicios de envejecimiento, se han realizado medidas FC en una multicapa del Grupo I ($[Ag_{16}/Co_1] \times 32$) y en una del Grupo II ($[Ag_{16}/Co_4] \times 8$) con varios desfases temporales; se eligieron estas multicapas porque ambas tienen el mismo espesor nominal de Co por periodo que la del Grupo III, y además han sido ampliamente caracterizadas, incluso mediante TEM. Las condiciones de medida y enfriamiento usadas en los protocolos FC han sido idénticas a las del protocolo FC antes descrito para la multicapa del Grupo III. En la [Figura 6.5](#) están representados, para cada una de estas dos muestras, los ciclos de histéresis obtenidos a $T=5$ K en la serie inicial de medidas (No-FC) descritas en el Capítulo 4, y en medidas realizadas más de 24 meses después con protocolo FC. El parámetro δ en esas gráficas indica en cada caso el tiempo transcurrido desde la fecha de crecimiento de la multicapa hasta realización de cada medida magnética.

Los resultados de la [Figura 6.5](#) muestran que estas multicapas de los Grupos I y II, que no presentaban desplazamiento de los ciclos de histéresis en el eje del campo a bajas temperaturas en las medidas iniciales (No FC), tampoco lo presentan en las medidas posteriores realizadas con protocolo FC, es decir $\text{Hex} = 0$. Además, en los ciclos de histéresis de la [Figura 6.5](#) no se detecta un aumento de la coercitividad entre una y otra medida, incluso aunque los tiempos transcurridos entre las dos series de medidas en este caso son superiores a los de la [Figura 6.4](#). La ausencia de la fenomenología característica de EB se confirma por tanto en estas multicapas de los Grupos I y II, y se mantiene como una diferencia significativa con el Grupo III (en el que se ha confirmado la existencia de “*exchange bias*”).

Sí se han detectado, sin embargo, cambios en algunas propiedades de estas multicapas para medidas (FC) realizadas con un desfase temporal muy amplio, que podrían por tanto estar ligados a procesos de envejecimiento. Esto puede verse, por ejemplo, en la [Figura 6.5 a\)](#) para la multicapa $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_1]$, que presenta en esa medida FC (36 meses posterior a la inicial) un valor menor de la imanación a campo máximo.

- **b)** Otra de las diferencias entre las multicapas del Grupo III y de los otros grupos se refiere a los valores de T_P y T_{irre} obtenidos en medidas ZFC/FC realizadas a 100 Oe mediante VSM, como queda reflejado en la [Figura 4.18](#) y [Tabla 4.2](#), o en la gráfica T_P vs X_{Co} ([Figura 4.20](#)). Dichos valores (T_P y T_{irre}) son claramente superiores en las multicapas del Grupo III, situándose en el rango de $T \geq 200$ K, mientras que para el Grupo I esas temperaturas son menores que 20 K, y en el Grupo II menores que 120 K.

- **c)** Los ciclos de histéresis de las multicapas del Grupo III (obtenidos en las medidas “No FC” descritas en el Capítulo 4) presentan varias características ([Figura 4.10](#)) que no se observan en los otros Grupos, además de lo ya comentado sobre el desplazamiento Δ :

- Coercitividad no nula en todo (o casi todo) el rango de temperatura medido ($5 \text{ K} < T < 290 \text{ K}$).

Esto queda claramente reflejado en la gráfica (T^* vs X_{Co}) de la [Figura 4.21](#), donde puede verse que la temperatura T^* (la más alta con $H_C \neq 0$) es $T^* \geq 290$ en todo el Grupo III (excepto en la multicapa de menor X_{Co} , en la que $T^* = 180 \text{ K}$), mientras que para los otros dos Grupos $T^* < 100 \text{ K}$.

- Valor constante del momento magnético medido a campo máximo en todo ese rango de temperaturas.
- Evolución del campo coercitivo (H_C) con la temperatura significativamente diferente a la de los otros dos grupos, como queda patente en las gráficas H_C vs $T^{1/2}$ de la [Figura 4.19](#) y la [Figura 6.6](#).

Como ya se señaló en el Capítulo 4, las gráficas H_C vs $T^{1/2}$ mostradas en la [Figura 4.19](#), correspondientes a multicapas de los Grupos I y II, tienen un comportamiento lineal, consistente con el característico de sistemas granulares.^{43,44} Lo mismo ocurre en la [Figura 6.6 a\)](#) con la multicapa de mayor concentración nominal de Co del Grupo II: $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$, siendo todo ello consistente con el carácter granular de las capas de Co identificado en las medidas TEM para estas muestras.

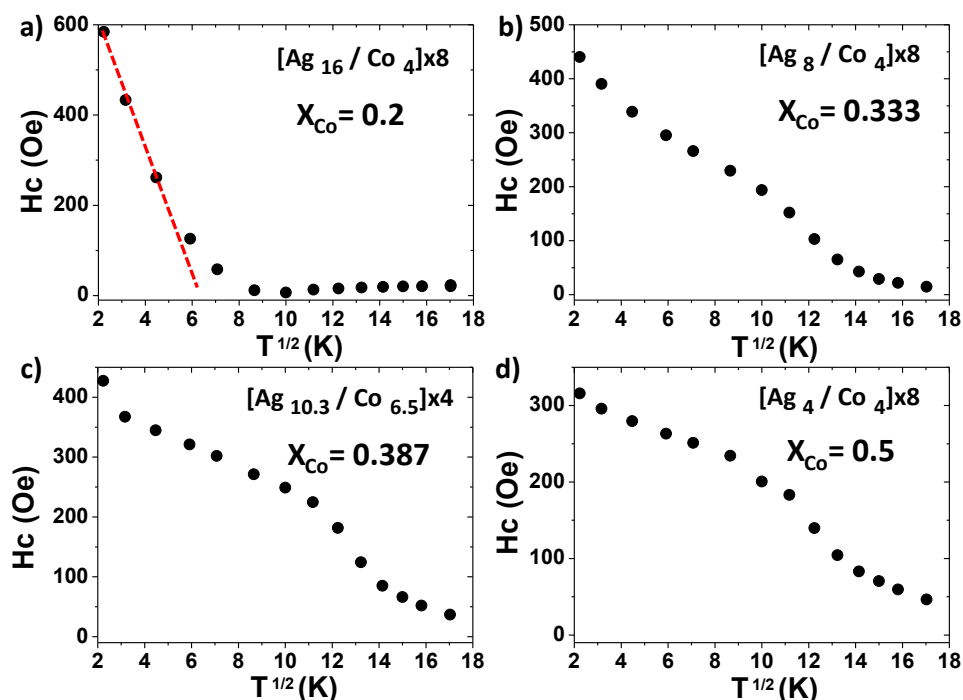


Figura 6.6. Gráficas H_C frente a $T^{1/2}$ que reflejan la evolución del campo coercitivo con la temperatura para las multicapas: a) $[Ag_{16}/Co_4] \times 8$ (Grupo II); b) $[Ag_8/Co_4] \times 8$ (Grupo III); c) $[Ag_{10.3}/Co_{6.5}] \times 4$ (Grupo III) y d) $[Ag_4/Co_4] \times 8$ (Grupo III).

Sin embargo, los datos experimentales H_C vs $T^{1/2}$ de las tres multicapas del Grupo III mostrados en la [Figura 6.6](#) (paneles b) c) y d)), claramente no se ajustan a un comportamiento lineal. Debe señalarse asimismo que la evolución de la coercitividad frente a la temperatura es bastante similar en las tres muestras del Grupo III, con un significativo incremento del ritmo al cual aumenta H_C (al disminuir T) para temperaturas en el rango entre $T=100$ K y $T=170$ K. Teniendo en cuenta la evolución, con la temperatura, del desplazamiento Δ observado en los ciclos de histéresis para estas muestras ([Figura 4.16](#)), no resulta descartable que ambos fenómenos (“inicio del desplazamiento Δ ” y “cambio en el ritmo de crecimiento de la coercitividad” al disminuir T) puedan estar relacionados. De hecho, observaciones similares han sido reportadas en la bibliografía para sistemas con fenomenología “exchange bias”.

6.3: Análisis de la fenomenología observada

Esta sección se centra en estudiar los posibles orígenes del efecto de “*exchange bias*” al que parece probable esté asociado el desplazamiento Δ observado en los ciclos de histéresis en las medidas descritas en el capítulo 4. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos hasta ahora, ese efecto EB podría ser debido a:

- i) la existencia de una intercara FM/SG-like, donde el material FM estaría asociado al Co en forma de islas o agregados distribuidos en cada periodo, tal como se aprecia en la [Figura 3.50](#) de TEM. La fase SG podría estar asociada por ejemplo a: átomos de Co diluidos en la matriz de Ag o situados en la superficie de los agregados de Co (escenarios que denotaremos como **FM/SG-like(Co)**),^{45,46} o a la existencia de óxido de Co (con un espesor pequeño: 6 Å – 20 Å) en la superficie de las islas o agregados de Co (escenario que denotaremos como **FM/SG-like(óxido-Co)**)^{47,48,49,50,51}
- ii) y/o la existencia de una intercara **FM/AFM**, donde el material FM, como en el caso anterior estaría asociado a entidades o capas de Co, y el AFM a una capa de óxido de Co con un espesor suficientemente grande.

Entre los escenarios propuestos como posibles causas de la fenomenología EB, hay dos en los que el origen está asociado a la presencia de óxido de cobalto, de modo que los posibles escenarios detallados arriba podrían clasificarse también como:

Intercaras FM/SG-like(Co):

En este escenario, la existencia de átomos de Co diluidos en la matriz de Ag daría lugar a un vidrio de espín canónico (SG), formando una intercara FM-SG que sería la responsable del EB^{54,55,56,57,58,59}. Esto no es una posibilidad descartable a priori, teniendo en cuenta que las imágenes EELS-STEM ([Figuras 3.42](#), [3.46](#) y [3.47](#)) de las distintas multicapas analizadas (en este caso pertenecientes a los Grupos I y II) sugieren la presencia de átomos aislados de Co, o “clusters” de muy pocos átomos de Co, distribuidos en la matriz de Ag.

Intercaras “Co/óxido-Co” tipo FM/SG-like o FM/AFM:

En estos casos, la presencia de óxido de cobalto podría en principio ser debida a: que se incorporase oxígeno durante el crecimiento, y/o que haya migrado oxígeno desde el sustrato de MgO, y/o que la capa final protectora de 3 nm de Ag no haya resultado suficiente para evitar que oxígeno de la atmósfera penetre en la multicapa.

Las medidas realizadas “*in situ*”, durante el crecimiento y una vez finalizado éste, mediante AES y RHEED, presentadas a lo largo del capítulo 3, confirman que, durante y después del crecimiento (mientras las muestras están en el equipo de MBE) no se detecta contaminación de oxígeno en ninguna de las multicapas (ni del Grupo III; ni de los otros Grupos). Por tanto, la presencia de óxido de Co sólo puede estar asociada a procesos de envejecimiento de las muestras tras el crecimiento:

- porque el espesor de 3 nm de Ag no aísla lo suficiente y oxígeno atmosférico penetre en la estructura de la multicapa, y/o
- porque haya migración de oxígeno desde el sustrato (MgO) a la estructura de la multicapa.

Análisis de la fenomenología EB y del posible envejecimiento de las muestras.

• a) Medidas Magnéticas FC.

Para profundizar en la investigación de los posibles escenarios asociados a la fenomenología EB en estas multicapas, se han realizado nuevas medidas magnéticas. En primer lugar, se han extendido las medidas con protocolo FC descritas al principio de este Capítulo para una multicapa del Grupo III, a otras muestras del Grupo III, con el objetivo de confirmar en ellas la fenomenología EB y obtener las gráficas “Hex vs T” y “ H_C vs T” para cada multicapa (al usar ahora el protocolo apropiado (FC) para este tipo de análisis). Sin embargo, como en el caso anterior, también estas nuevas medidas podrían estar afectadas por procesos de envejecimiento de las muestras, al realizarse bastantes meses después que las iniciales (No FC). En la [Figura 6.7](#) se representan los ciclos de histéresis a 5 K de dos muestras pertenecientes al grupo III, con una diferencia de tiempo de más de 20 meses entre las medidas No-FC y las posteriores FC.

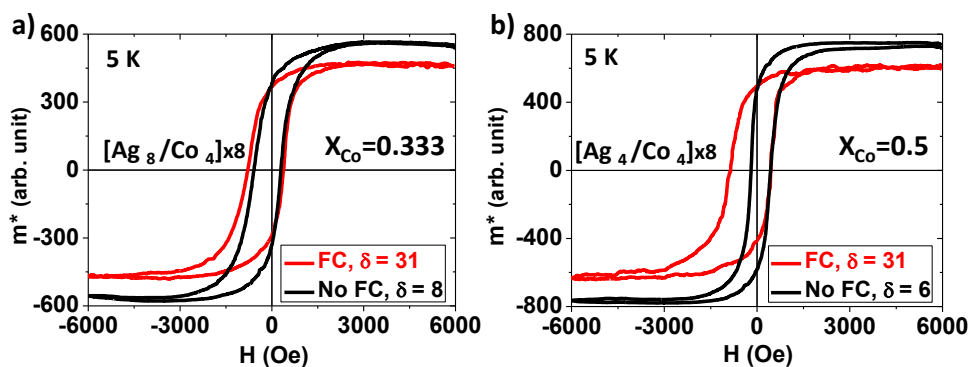


Figura 6.7. Comparación de los ciclos de histéresis obtenidos a 5 K en medidas realizadas con distintos protocolos de enfriamiento (No-FC y FC) y distintos desfases temporales (δ) respecto a la fecha de crecimiento de las muestras. Ciclos correspondientes a las multicapas del Grupo III: a) $[Ag_8/Co_4] \times 8$ y b) $[Ag_4/Co_4] \times 8$.

Los resultados de la [Figura 6.7](#) confirman la presencia de EB en las medidas FC de las dos multicapas y muestran la existencia de algunos cambios: aumento del campo coercitivo, disminución del momento normalizado a campo máximo, y en una de las multicapas también aumento del desplazamiento del ciclo en el eje del campo. Aunque algunos de esos cambios podrían estar en principio asociados al cambio de protocolo de enfriamiento y/o al paso del tiempo, la disminución del momento a campo máximo en el segundo set de medidas de ambas multicapas es un indicio de que éstas han sufrido –al menos entre las dos medidas– un proceso de envejecimiento.

Este tipo de cambios se aprecia también en la [Figura 6.8](#), donde se representa, tanto el desplazamiento Δ (medida no FC), como el Hex (medida FC), obtenidos en todo el rango de temperaturas, para varias multicapas del grupo III: $[\text{Ag}_8/\text{Co}_4]\times 8$, $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]\times 8$, $[\text{Ag}_{10.3}/\text{Co}_{6.5}]\times 4$ y $[\text{Ag}_{5.1}/\text{Co}_{6.5}]\times 4$. De igual manera, y para las mismas muestras, se representa en la [Figura 6.9](#) la evolución del campo coercitivo donde se aprecia cómo se produce un incremento de este parámetro.

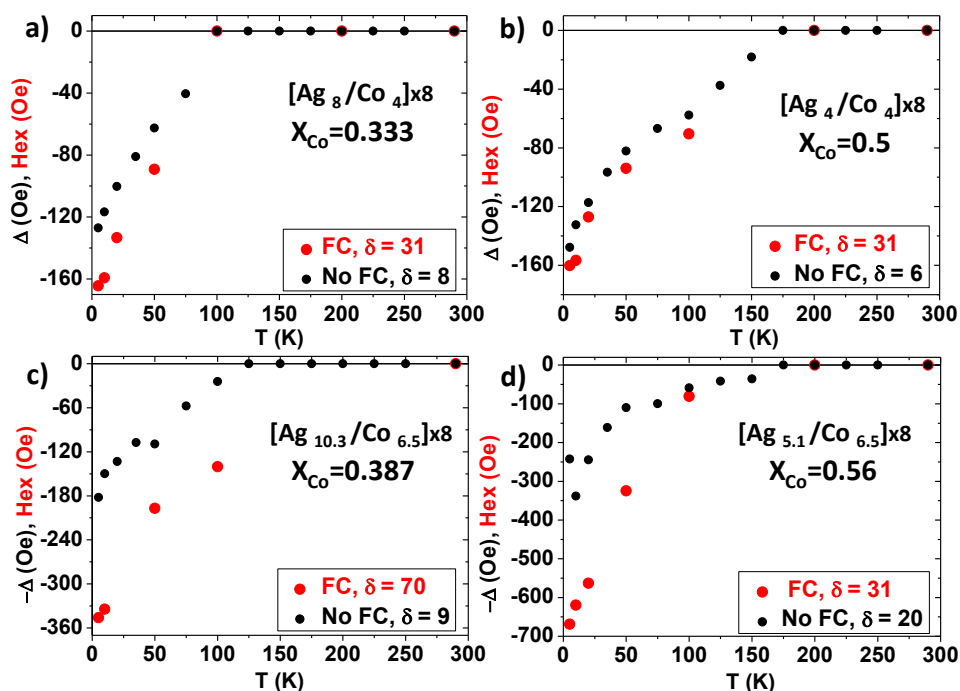


Figura 6.8. Evolución de los parámetros Δ y Hex en función de la temperatura, para dos conjuntos de medidas (No-FC y FC, con distintos desfases temporales) realizadas en las multicapas: a) $[\text{Ag}_8/\text{Co}_4]\times 8$, b) $[\text{Ag}_4/\text{Co}_4]\times 8$, c) $[\text{Ag}_{10.3}/\text{Co}_{6.5}]\times 4$ y d) $[\text{Ag}_{5.1}/\text{Co}_{6.5}]\times 4$.

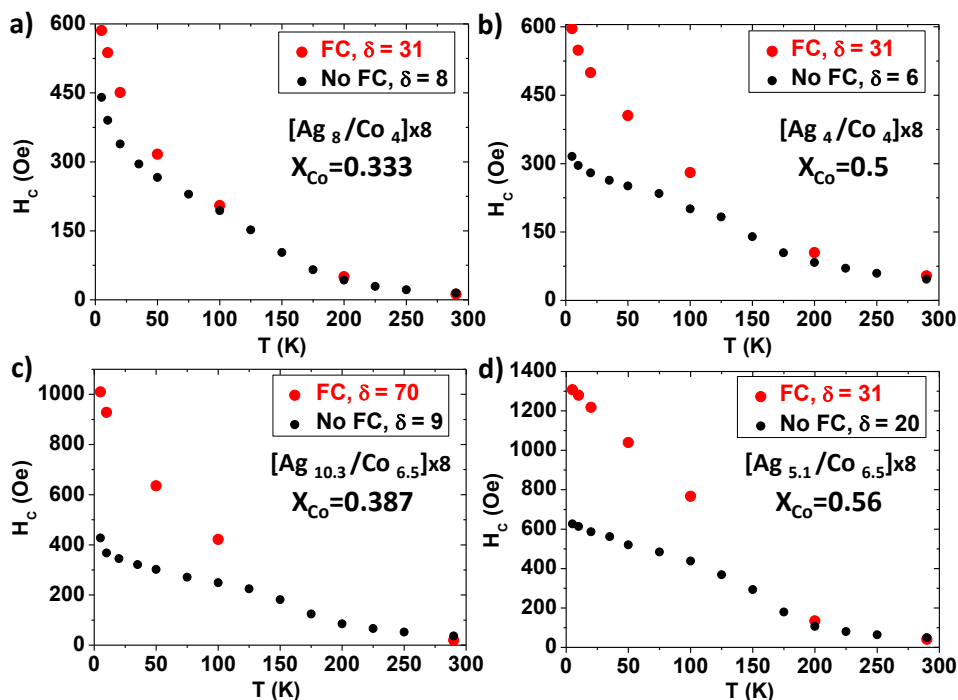


Figura 6.9. Evolución del campo coercitivo (H_c) en función de la temperatura, para dos series de medidas (No-FC y FC, con distintos desfases temporales) realizadas en las multicapas: a) $[Ag_8/Co_4] \times 8$, b) $[Ag_4/Co_4] \times 8$, c) $[Ag_{10.3}/Co_{6.5}] \times 4$ y d) $[Ag_{5.1}/Co_{6.5}] \times 4$.

Los resultados de las Figuras 6.8 y 6.9 confirman la presencia de fenomenología EB en las series de medidas posteriores (con protocolo FC) de las cuatro multicapas, y apoyan de nuevo la posibilidad de que los desplazamientos observados en las medidas iniciales (No FC) en las multicapas del Grupo III estén asociados a una fenomenología EB. Las temperaturas por debajo de las cuales se detecta en cada multicapa un claro aumento del campo coercitivo, y la aparición del desplazamiento en el eje del ciclo, son en general similares para ambos conjuntos de medidas. Para las multicapas con un espesor nominal de Co por periodo de 4ML, el valor de Hex a bajas temperaturas es también similar, o ligeramente superior, al valor absoluto del desplazamiento Δ observado en las medidas iniciales, mientras que para las multicapas con mayor espesor nominal de Co por periodo (6.5 ML), se observa un aumento reseñable del desplazamiento Δ en el segundo set de medidas (Figura 6.8). En el caso del campo coercitivo (Figura 6.9), los valores de H_c aumentan de forma significativa en el segundo set de medidas, a $T \leq 100$ K, para *todas* las multicapas.

En la [Figura 6.10](#) se presenta el resultado de otro tipo de medidas, que aunque son menos convencionales, también han sido usadas en varios casos en la bibliografía (con algunas variaciones) para caracterizar la fenomenología EB. En esta figura se muestran los ciclos de histéresis obtenidos a $T = 5$ K para la multicapa $[\text{Ag}_{10.3}/\text{Co}_{6.5}] \times 4$ en dos situaciones diferentes. Con línea negra se representa el ciclo medido enfriando en modo FC (con campo aplicado) desde 250 K hasta $T = 5$ K. El campo aplicado (en el plano de la muestra) durante el enfriamiento es 0.6 kOe, que es el campo máximo al que se realiza el ciclo. Con línea roja se representa el ciclo realizado enfriando en modo ZFC hasta 30 K (habiendo desmagnetizado la muestra a RT siguiendo el esquema de la [Figura 5.9](#)), y desde 30 K hasta 5 K en modo FC, aplicando el mismo campo que en el caso anterior.

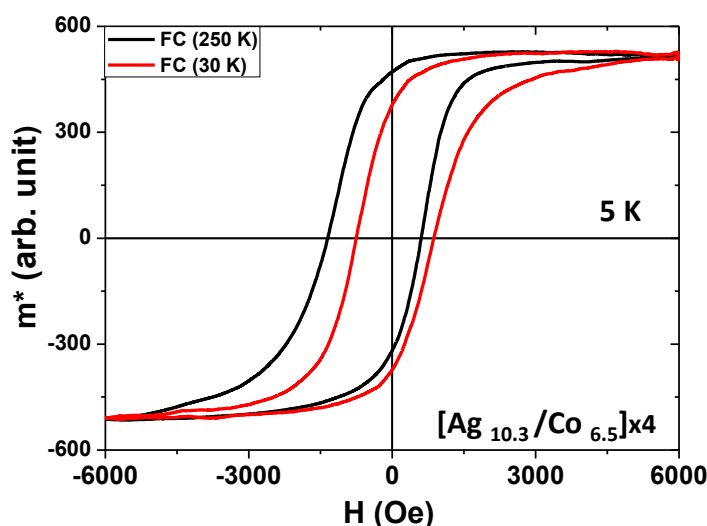


Figura 6.10. Ciclos de histéresis de la multicapa $[\text{Ag}_{10.3}/\text{Co}_{6.5}] \times 4$ a 5 K realizados enfriando: i) en modo FC (6 kOe) desde 250 K a 5 K (ciclo con línea negra); ii) en modo ZFC desde un estado desmagnetizado hasta 30 K, y modo FC desde 30 K a 5 K (ciclo con línea roja).

Considerando un esquema similar al de la [Figura 6.3](#) (simplemente como una primera aproximación para analizar los resultados del experimento de la [Figura 6.10](#) a un nivel cualitativo), cuando se aplica el campo magnético (6 kOe) a $T_1 = 200$ K, siendo esa T_1 superior a la T_N del material AFM, al enfriar así en modo FC hasta $T_f = 5$ K, el acoplo en la intercara con el material FM producirá el desplazamiento del ciclo por efecto EB (ciclo con línea de color negro). Sin embargo, cuando se baja en modo ZFC desde un estado desmagnetizado y se aplica el campo a $T_2 = 30$ K, siendo esa T_2 menor que la T_N del material AFM, los momentos de éste en la intercara no quedarán todos bloqueados, de modo que Hex será nulo en este caso a $T_f = 5$ K, o se reducirá bastante (ciclo con línea de color rojo). En el experimento de la [Figura 6.10](#), la reducción de Hex ha sido prácticamente total.

Considerando un contexto más general (no sólo intercambios FM/AFM), los resultados de la Figura 6.10 indicarían que en estas medidas, la T denominada frecuentemente en la bibliografía como temperatura de bloqueo del efecto EB, T_{B-EX} (que sería análoga a T_N en el esquema de la Figura 6.3) verificaría $30\text{ K} < T_{B-EX} < 250\text{ K}$.

Por otro lado, los datos presentados hasta ahora indican que las multicapas experimentan un proceso de envejecimiento, el cual podría haber afectado también a las medidas iniciales (no FC) descritas en el Capítulo 4.

Para poder contar con una referencia a este respecto, e intentar distinguir lo que es fruto del envejecimiento de las muestras, y lo que es intrínseco, se ha preparado una nueva muestra de 32 ML de Co, que tiene una capa de Ag (4 ML) depositada sobre el sustrato de MgO, la cual desempeñaría un papel tipo “buffer”, y la habitual capa final protectora de Ag (3 nm). Entre ambas capas de Ag se han depositado las 32 ML de Co de forma continua, es decir, sin capas de Ag intermedias. En esta muestra $[Ag_4/Co_{32}] \times 1$ se realizarán medidas FC inmediatamente después del crecimiento, y varios meses después, de modo que las diferencias entre ambas medidas (si existieran) puedan claramente asociarse a procesos de envejecimiento.

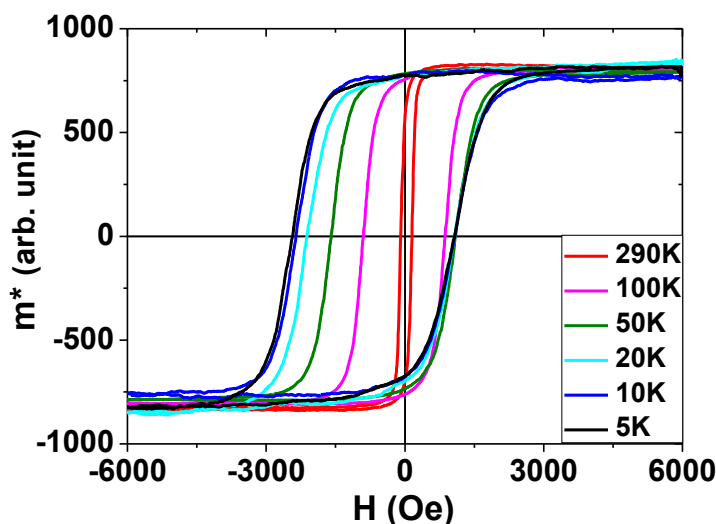


Figura 6.11. Ciclos de histéresis de la muestra de referencia $[Ag_4/Co_{32}] \times 1$ medidos a varias T en modo FC (aplicando un campo máximo de 6 kOe) inmediatamente tras el crecimiento.

En la Figura 6.11 se muestran los ciclos de histéresis medidos en modo FC inmediatamente después del crecimiento, en esta muestra de referencia, aplicando un campo máximo de 6 kOe. El comportamiento es muy similar al observado en las muestras del Grupo III, presentando EB en un rango de temperaturas de 100 K a 5 K y campo coercitivo distinto de cero en todo el rango de temperatura analizado.

Añadiendo los datos de Hex y Hc de la muestra de referencia ($[Ag_4/Co_{32}]x1$) a los de las gráficas de las Figuras 4.16 y 4.15, se obtienen las gráficas representadas en la Figura 6.12 a) y b), respectivamente. En ambas figuras se aprecia que el comportamiento de la muestra de referencia puede considerarse consistente con el de las multicapas del Grupo III en sus medidas iniciales, teniendo en cuenta la mayor concentración nominal de Co (X_{Co}) de la muestra de referencia [32 ML].

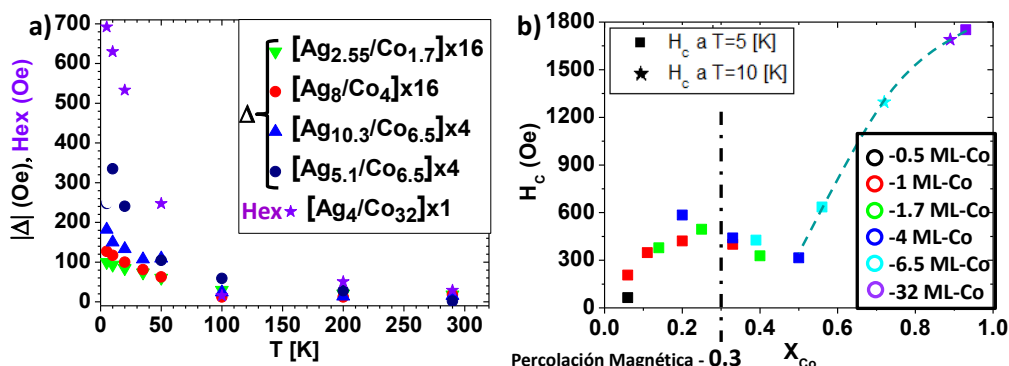


Figura 6.12. a) $|Δ|$ y H_{ex} vs T de las muestras del grupo III ($[Ag_{2.55}/Co_{1.7}]x16$, $[Ag_8/Co_4]x8$, $[Ag_{10.3}/Co_{6.5}]x4$, $[Ag_{5.1}/Co_{6.5}]x4$, y la muestra de referencia $[Ag_4/Co_{32}]x1$); b) H_c a 5 K (salvo los casos indicados en el recuadro, medidos a 10 K) en función de la concentración de Co (X_{Co}) para todas las multicapas (Grupos I, II, III) y la muestra de referencia $[Ag_4/Co_{32}]x1$.

Se consideran dos posibles causas para la existencia de EB en esta muestra:

- Según los resultados RHEED de esta muestra, con diagramas similares al de la Figura 2.14 i), que excluyen un crecimiento monocristalino y tipo 2D, así como los resultados de TEM, RHEED y XRD de las distintas multicapas, parece que esta muestra de referencia no tendría una morfología de tipo 2D, sino granular, con capas discontinuas formadas por agregados de Co rodeados de átomos de Ag, procedentes de la capa final protectora o de la capa inicial (“buffer”). Es posible que las regiones de Ag contengan a su vez átomos aislados o “clusters” de Co, y un escenario así avalaría la posibilidad de un comportamiento tipo SG y una fenomenología **FM/SG-like**(Co)).
- La existencia de intercaras Co/CoO en esta muestra no puede descartarse completamente, aunque parece menos probable a priori, ya que el tiempo de exposición de la muestra a oxígeno atmosférico (entre el final del crecimiento y la medida magnética) es muy pequeño (1 día), almacenándose mientras tanto en atmósfera de nitrógeno. Por otro lado, salvo la existencia de EB, compatible con una intercara Co/CoO, no hay más indicios que apoyen la presencia de óxido de Co en esta medida. La existencia de CoO podría dar lugar, en principio, a una fenomenología **FM/SG-like** o **FM/AFM**.

Para complementar el estudio, se han realizado en esta muestra nuevas medidas FC de la dependencia térmica de la histéresis varios meses después. En la [Figura 6.13 a\)](#) están representados dos de los ciclos de histéresis obtenidos en esa segunda serie de medidas FC a 100 K y 200 K para esta muestra de 32 ML depositadas de forma continua. Al compararlos con los representados en la [Figura 6.11](#) (realizados justo tras el crecimiento) se detecta de manera clara el cambio que ha experimentado la muestra. A ese cambio (causado por un proceso de envejecimiento) se asocia el aumento de Hex y la aparición de deformaciones (ciclos menores, etc) visibles en todos los ciclos a $T < 100$ K ([Figura 6.13 a\)](#)).

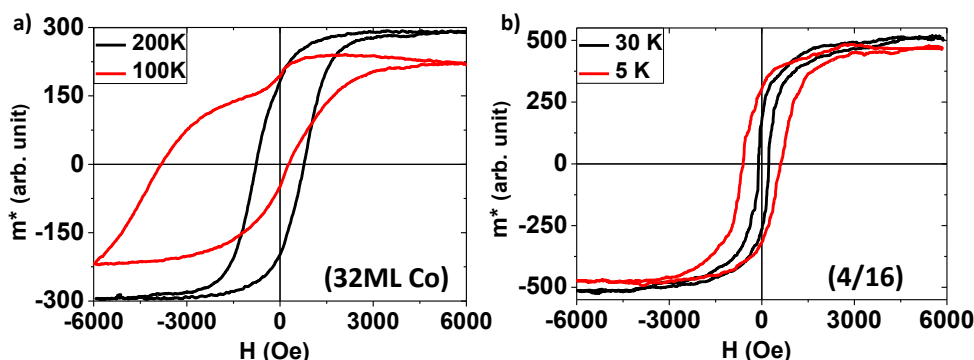


Figura 6.13. Ciclos de histéresis obtenidos a distintas T en medidas FC realizadas varios meses (δ) después del crecimiento, en las muestras: a) $[Ag_4/Co_{32}]x1$, a $T = 100$ K y 200 K; $\delta=10$ meses; b) $[Ag_{16}/Co_4]x8$, a $T = 5$ K y 30 K, $\delta= 84$ meses.

En la [Figura 6.13 b\)](#) están representados los ciclos de histéresis medidos en modo FC a 5 K y 30 K para la multicapa del Grupo II $[Ag_{16}/Co_4]x8$ en una serie de medidas realizadas muchísimo tiempo después la fecha de crecimiento de la muestra. A pesar del enorme tiempo transcurrido desde el crecimiento ($\delta = 84$ meses), siguen sin observarse indicios de EB en dicha multicapa, confirmando en este sentido los resultados de medidas FC anteriores ($\delta = 31$ meses) presentados en la [Figura 6.5 b\)](#). Sí se observan sin embargo en estas últimas medidas de la [Figura 6.13 b\)](#) claros indicios de envejecimiento (por ejemplo, una disminución del momento normalizado a campo máximo), que no estaban presentes en las medidas con $\delta = 31$ meses.

Se ha seleccionado la multicapa $[Ag_{16}/Co_4]x8$ para ese análisis comparativo con los resultados de la muestra de referencia $[Ag_4/Co_{32}]x1$, porque ambas están situadas en los extremos del Grupo III, es decir con concentraciones relativas de Co (X_{Co}) cercanas al límite inferior ($X_{Co}=0.2$) y superior ($X_{Co}=0.9$), respectivamente.

Además, ambas muestras simbolizan fenomenologías muy diferentes: mientras que la muestra de referencia presenta EB en las medidas realizadas justo tras su crecimiento, y una fenomenología muy similar a las medidas iniciales de las multicapas del Grupo III, la multicapa del Grupo II $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_4]\times 8$ sigue sin presentar EB incluso 84 meses después, como se acaba de mostrar. Por todo ello, estas dos muestras han sido seleccionadas para investigar sus características desde un punto de vista químico, realizando perfiles de composición en profundidad mediante la técnica de espectroscopia electrónica XPS.

•b) Caracterización química: análisis XPS de la composición en profundidad

Las medidas de análisis químico mediante XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) se han realizado por tanto en estas dos muestras:

- i)- $[\text{Ag}_4/\text{Co}_{32}]\times 1$; $X_{\text{Co}}=0.9$: muestra de referencia, con 32 ML de Co depositadas de forma continua, sin capas intermedias de Ag, y que presenta EB. Las medidas XPS se realizan 10 meses después del crecimiento.
- ii)- $[\text{Ag}_{16}/\text{Co}_4]\times 8$, $X_{\text{Co}}=0.2$: multicapa del Grupo II que no presentaba desplazamiento Δ en las medidas iniciales (no FC) descritas en el Capítulo 4. Tampoco presenta EB, ni otras características del Grupo III, en las medidas FC realizadas 81 meses después del crecimiento.

Para simplificar la notación, en esta sección dichas muestras se designarán a menudo como (32ML Co) y (4/16), respectivamente. El análisis XPS se ha iniciado, en cada muestra, al día siguiente de la respectiva medida de dependencia térmica de la histéresis correspondiente a los datos de la [Figura 6. 13](#). En principio, este análisis permitirá determinar, por ejemplo, si hay óxido de cobalto en las muestras, y en caso afirmativo qué tipo de óxido y su distribución en profundidad. De esta manera se podrá determinar no sólo el grado de oxidación, sino también cómo está distribuido en la dirección perpendicular al plano de la película, lo que ayudará a discernir cuál o cuáles son las fuentes de ese oxígeno.

• Metodología y parámetros comunes a ambas series de medidas:

Antes de presentar los resultados del análisis mediante XPS en ambas muestras, se describe brevemente la metodología específica empleada en estas medidas. La presión base del equipo en la cámara de ultra-alto-vacío donde se realizan las medidas XPS es 2.0×10^{-10} mbar. Para obtener los diferentes espectros XPS a distintas profundidades de análisis se procede a decapar o erosionar progresivamente la muestra, bombardeando su superficie con haces de iones Ar^+ generados mediante un cañón de iones. La presión de Ar se ha mantenido constante durante todo el experimento (1.0×10^{-7} mbar), tanto en

la fase de bombardeo iónico como en las medidas XPS. Manteniendo la muestra girando a 25 %s, se irradia su superficie con una corriente iónica de 0.25 μA durante un determinado periodo de tiempo. Pasado ese tiempo, se apaga la fuente de iones, dejando la muestra siempre en la misma posición de medida, y se procede a tomar los espectros de fotoemisión de los distintos elementos, repitiendo el proceso sucesivamente para los siguientes periodos de bombardeo iónico. En esta sección, cada espectro XPS se designará indicando el tiempo total de bombardeo iónico que corresponda a dicho espectro.

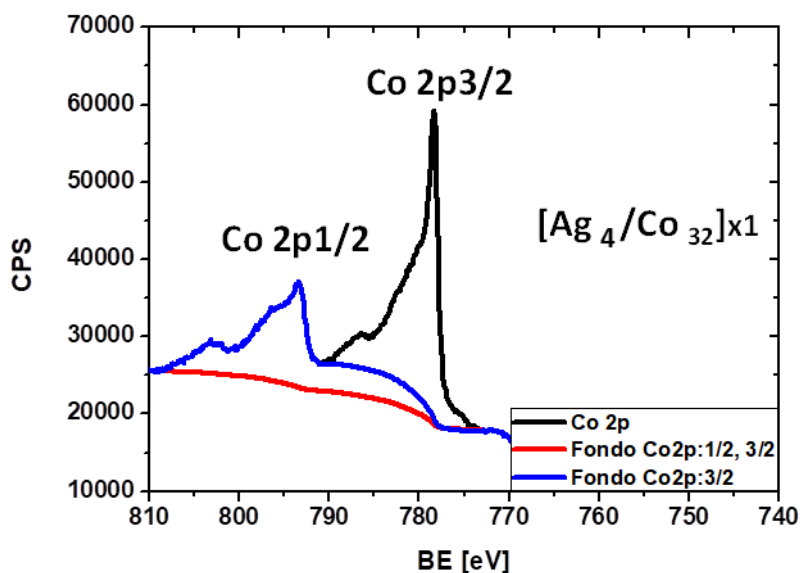


Figura 6.14. Diferentes posibilidades de elegir el fondo a restar en los espectros de Co(2p): considerando un rango que englobe sólo la rama Co (2p_{3/2}), o que incluya también la de Co(2p_{1/2}). El espectro corresponde a la muestra [Ag₄/Co₃₂]x1 tras 40 min de bombardeo.

Otro aspecto común a todas las medidas realizadas en esta sección es la sustracción del fondo de los espectros de XPS. El objetivo fundamental a la hora de analizar un espectro de XPS es identificar la señal correspondiente a una transición determinada. El primer paso en este proceso de análisis es identificar de manera aproximada la señal que corresponde al fondo y eliminarla. Entre los diferentes métodos, aquí se ha usado el fondo de tipo Shirley para todos los espectros. En algunos espectros puede resultar significativo el rango de energía elegido para restar el fondo, como puede ser el caso de los espectros de Co(2p) correspondientes al óxido Co₃O₄, pues dependiendo de que se elija un rango que incluya sólo la rama (2p_{3/2}), o un rango más amplio que englobe también la rama (2p_{1/2}), el resultado del análisis puede ser diferente.⁵² La Figura 6.14 ilustra ambas posibilidades de elección (líneas de color azul y rojo, respectivamente) para uno de los espectros de la muestra [Ag₄/Co₃₂]x1. En este estudio, para los

espectros de Co(2p) se ha elegido el fondo que considera sólo el rango de energía de la rama ($2p_{3/2}$), que es el más habitual en la bibliografía.⁵³

A lo largo de esta sección se estudiará de la evolución de la señal de los distintos picos obtenidos en los espectros de Co2p, O1s, Ag3d y Mg1s. Los espectros se muestran en las distintas figuras de este capítulo tras restar el fondo correspondiente. Los valores de intensidad considerados para cada pico en las distintas gráficas corresponden simplemente al valor de la intensidad (en cuentas por segundo (CPS)) en la posición del máximo del pico (el análisis de áreas se reserva sólo para las componentes de espectros deconvolucionados). Los espectros de la superficie antes de iniciar el bombardeo iónico (0 minutos), que en general son los más afectados por la contaminación, se representan en las figuras con líneas de pocos puntos y color negro.

• Resultados y análisis:

- Muestra de referencia [Ag₄/ Co₃₂]**x1**; (32ML Co) en notación abreviada.

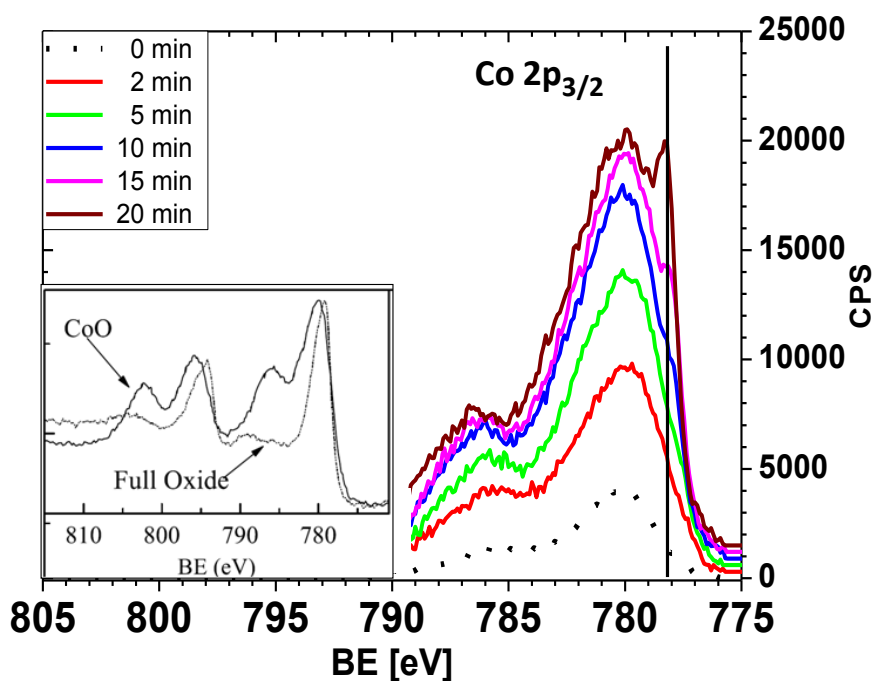


Figura 6.15. Espectros de Co ($2p_{3/2}$) correspondientes a la muestra (32ML Co) para diferentes tiempos de bombardeo iónico: desde 0 hasta 20 minutos. Inserción: espectros reportados para CoO y para Co₃O₄ ("Full Oxide").⁵²

En la Figura 6.15 se presentan los espectros de Co ($2p_{3/2}$) obtenidos tras tiempos totales de bombardeo iónico de 0 a 20 minutos, desplazados ligeramente en el eje Y (CPS) para facilitar su visualización. En los espectros de los primeros 10 minutos sólo

se aprecian dos picos, siendo la energía enlace (“*binding energy*”, BE) del pico principal 781.0 eV. Los dos picos aumentan en intensidad con el tiempo de bombardeo iónico, especialmente el pico principal; el aumento se debe a la progresiva eliminación de la contaminación inicial (principalmente compuestos de C e H) de la superficie de la muestra. Ambos picos se asocian a óxido de cobalto, en concreto CoO, según se deduce de la comparación con los espectros de la bibliografía mostrados en la parte izquierda de Figura 6.15, que ponen de manifiesto las diferencias entre las señales de los picos satélites de CoO y Co₃O₄ (“*Full Oxide*”),^{52,53} situados a la izquierda de los respectivos picos principales (a mayores energías de enlace). A partir de 15 minutos de bombardeo, cuando se ha eliminado la mayor parte de la contaminación superficial, se empieza a distinguir un pico adicional, muy estrecho, que aumenta con el tiempo de bombardeo (20 min). Dicho pico, con una energía de enlace de 778.3 eV, corresponde a la señal de Co metálico.⁵³

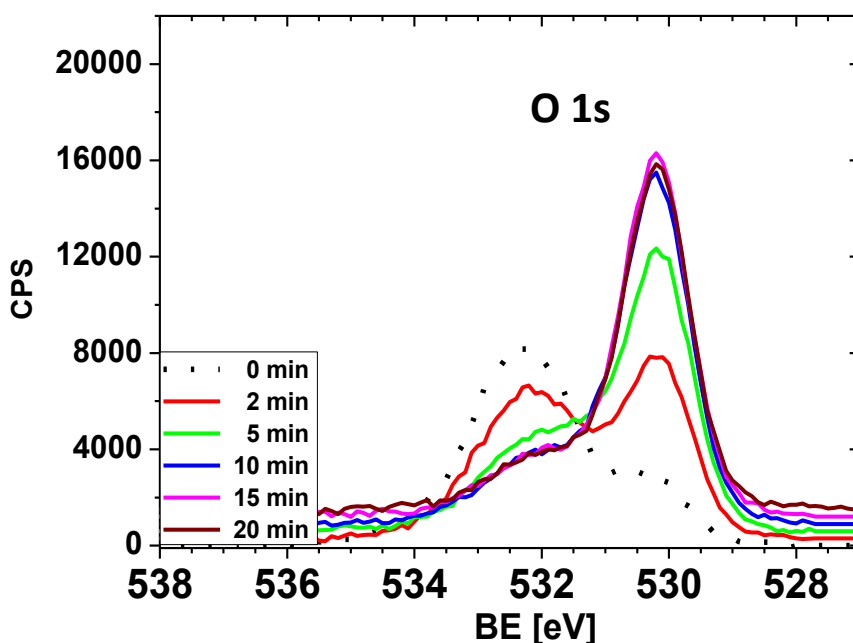


Figura 6.16. Espectros O (1s) correspondientes a la muestra (32ML Co) para diferentes tiempos de bombardeo iónico: desde 0 hasta 20 minutos.

En la Figura 6.16 se muestran los espectros en el rango de energías de enlace (BE) entre 527 eV y 538 eV, donde se observa la evolución de dos picos ligados al nivel 1s de Oxígeno. El pico de mayor intensidad en el espectro de la superficie inicial (0 minutos) corresponde a una energía de enlace BE = 532.2 eV, y está relacionado con la contaminación superficial (con C e H); a medida que aumenta el tiempo de bombardeo iónico, la intensidad de ese pico disminuye y aumenta la de otro pico con BE = 530.1 eV. Igual que ocurría en los espectros de Co(2p), el aumento de la señal es mayor en

los 10 primeros minutos de bombardeo, que aparentemente corresponden a la eliminación casi total de la contaminación inicial con C y/o H, mientras que en los espectros de 15 y 20 minutos la intensidad prácticamente no varía. Este pico de oxígeno está ligado a óxidos metálicos, que, en principio, en este sistema podrían corresponder a óxidos de Co, de Ag, o de Mg. Teniendo en cuenta los datos de la Figura 6.15, parece probable que en este periodo ese pico esté ligado mayoritariamente a óxido de Co (CoO).

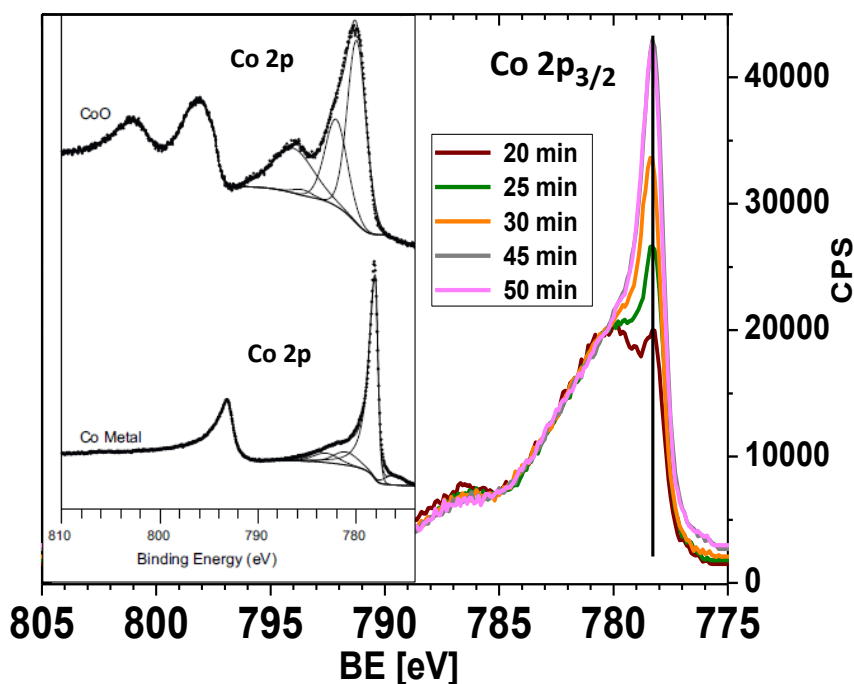


Figura 6.17. Espectros de Co ($2p_{3/2}$) correspondientes a la muestra (32ML Co) para diferentes tiempos de bombardeo iónico: desde 20 hasta 50 minutos. Inserción: espectros reportados⁵³ para una lámina de Co metálico y para CoO.

En la Figura 6.17 se presentan los espectros de Co($2p_{3/2}$) correspondientes a mayores tiempos de bombardeo iónico (desde 20 hasta 50 minutos). Una vez eliminada la contaminación más superficial en los primeros 10-15 minutos de bombardeo, dichos espectros proporcionan información de la composición de la muestra cada vez a mayor profundidad. La intensidad del pico asociado a Co metálico aumenta claramente con el tiempo de bombardeo (hasta 45 minutos) y se mantiene prácticamente constante entre 45 y 50 minutos, mientras que no se detectan cambios en la señal ligada al pico principal de CoO. En los espectros de la Figura 6.18, que reflejan la evolución de la señal O(1s) desde 20 hasta 30 minutos de bombardeo, se observa que la señal correspondiente a oxígeno disminuye. Si se considera que ese pico de O(1s) está únicamente asociado a CoO en esta fase, esto indicaría que en

realidad la señal de CoO está disminuyendo al aumentar la profundidad de análisis. Dicha disminución apenas se apreciaría en la señal aparente de CoO en el espectro de Co(2p_{3/2}), porque se compensaría con el crecimiento del pico asimétrico asociado a Co metálico, ya que la cola adicional de este pico (a mayores energías de enlace), solaparía con la señal de CoO (ver gráficas⁵³ insertadas en [Figura 6.17](#)).

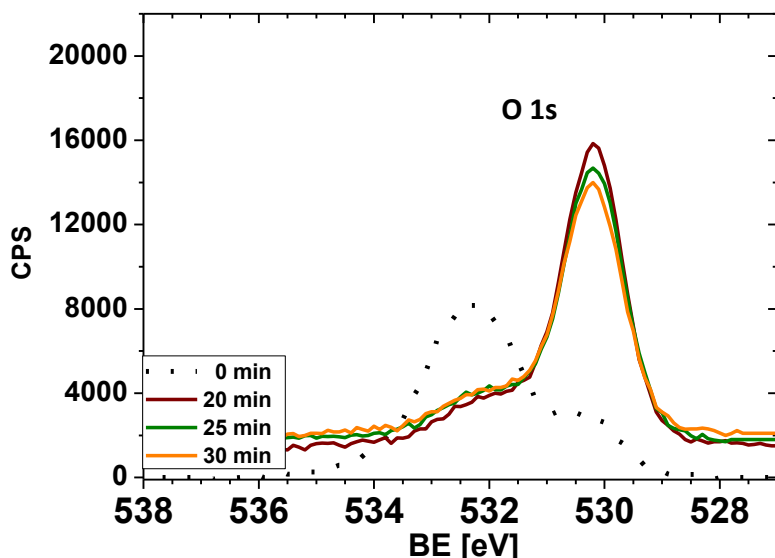


Figura 6.18. Espectros O (1s) correspondientes a la muestra (32ML Co) para diferentes tiempos de bombardeo iónico: entre 20 y 30 minutos. El espectro inicial (0 minutos) se añade como referencia.

La evolución de los espectros O (1s) entre 30 y 55 minutos de bombardeo iónico puede verse en la [Figura 6.19](#). Se aprecia un aumento importante de la intensidad del pico de oxígeno asociado a óxidos metálicos (BE = 530.1 eV) a partir del espectro correspondiente a 40 minutos de bombardeo.

Ese aumento en el pico de oxígeno coincide con el aumento de la señal de Mg(1s), como puede verse en los espectros de la gráfica insertada en la [Figura 6.20](#). Es decir, este aumento de la señal O (1s) está relacionado con el sustrato de MgO, e indica que a esas profundidades de análisis se está ya muy cerca del sustrato.

Por último, los espectros de Co(2p_{3/2}) mostrados en la [Figura 6.20](#) indican que la señal asociada a Co metálico empieza a decaer a partir del espectro correspondiente a 50 minutos de bombardeo iónico, coincidiendo con la llegada a profundidades de análisis cercanas al sustrato de MgO. Es reseñable que, a lo largo de todo el análisis en profundidad hacia el sustrato, siempre se detecta cierta señal de CoO, no despreciable, y que aparentemente no hay un aumento de la señal de CoO al acercarse al sustrato.

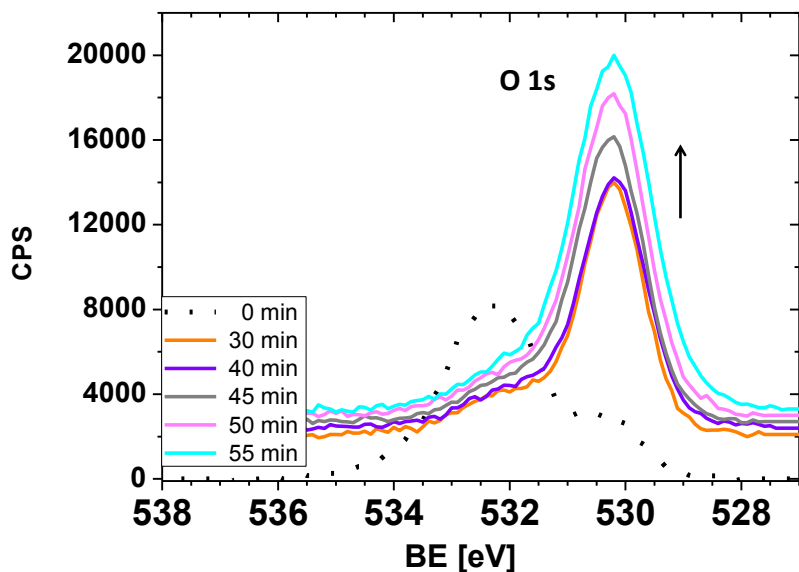


Figura 6.19. Espectros O (1s) correspondientes a la muestra (32ML Co) para diferentes tiempos de bombardeo iónico: entre 30 y 55 minutos. El espectro inicial (0 minutos) se añade como referencia.

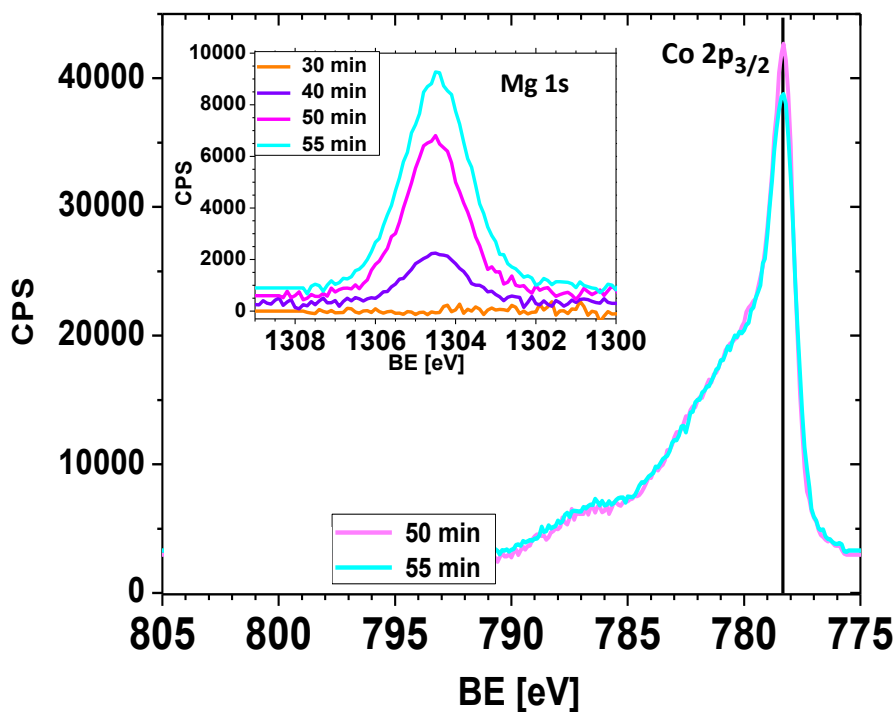


Figura 6.20. Espectros de Co (2p_{3/2}) correspondientes a la muestra (32ML Co) para tiempos de bombardeo iónico entre 50 y 55 minutos. Inserción: espectros de Mg(1s) correspondientes a tiempos de bombardeo entre 30 y 55 minutos.

A partir de los datos mostrados en las Figuras 6.17 y 6.20, se realiza un análisis en detalle de las componentes (deconvolución) del espectro de $\text{Co}2p_{3/2}$ correspondiente a 50 minutos de bombardeo iónico. Se ha elegido ese espectro porque, en base a los resultados discutidos hasta ahora, parece corresponder a una región de suficiente profundidad, donde la señal de Co metálico es máxima y estable. Los resultados del ajuste se muestran en la Figura 6.19 a).

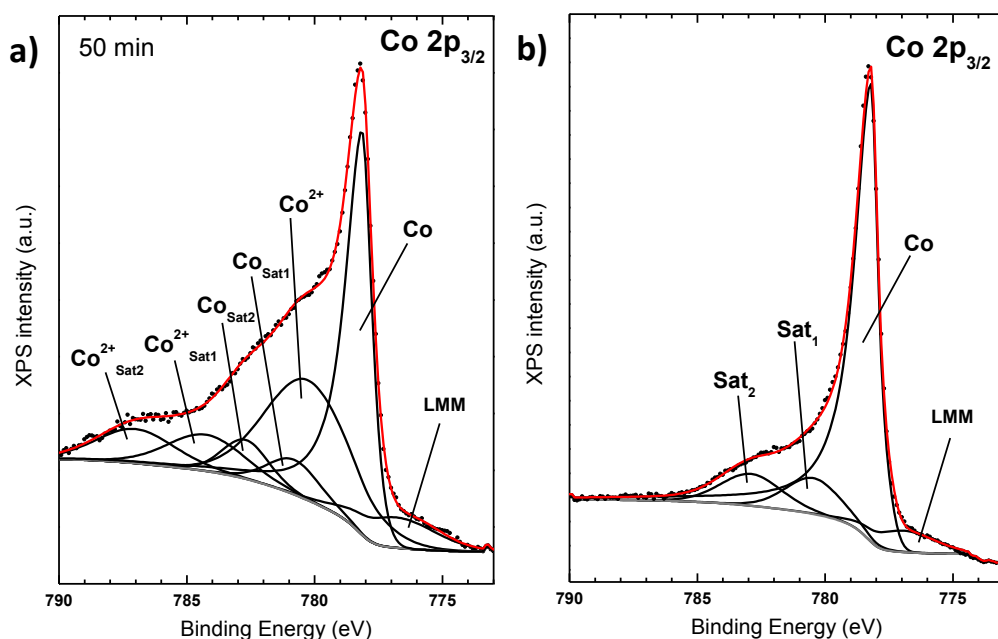


Figura 6.21. a) Deconvolución del espectro de $\text{Co}(2p_{3/2})$ obtenido tras 50 minutos de bombardeo iónico en la muestra (32ML Co). b) Deconvolución del espectro $\text{Co}(2p_{3/2})$ de una lámina de Co metálico medida en el mismo equipo de XPS.

Para realizar este ajuste se ha utilizado como espectro de referencia de la señal de Co metálico el representado en la Figura 6.21 b), que corresponde a una lámina de Co metálico medida en el mismo equipo de XPS. En el ajuste del espectro de Co metálico se ha considerado:⁵³ una componente asimétrica (tipo Doniach and Sjönjic), la contribución asociada a la transición Auger LMM, y dos picos satélites asociados a pérdidas de energía por plasmones (que aparecen a energías de enlace $\text{BE} = 3.0 \text{ eV}$ (Sat_1) y 5.0 eV (Sat_2) por encima del pico principal), y constituyen los plasmones de superficie y masivo, respectivamente. Utilizando esas tres componentes del espectro de Co metálico, el ajuste del espectro de Co obtenido tras 50 minutos de bombardeo iónico en la Figura 6.21 a) se completa introduciendo las tres componentes Co^{2+} asociadas a CoO (pico principal y 2 satélites),⁵³ cuyo pico principal (Co^{2+}) está situado a $\text{BE} = 781.0 \text{ eV}$. Este análisis confirma pues la presencia continuada de CoO en la

muestra $[\text{Ag}_4/\text{Co}_{32}]\times 1$, incluso en lo que sería la región más profunda de la capa de Co, cercana a la capa “buffer” de Ag y al substrato de MgO.

La Figura 6.22 muestra la evolución de las intensidades de los principales picos observados en los espectros de $\text{Co}(2p_{3/2})$, $\text{O}(1s)$, $\text{Ag}(3d_{5/2})$ y $\text{Mg}(1s)$, en función del tiempo de bombardeo iónico. Como se indicó antes, la intensidad de cada pico ahí representado corresponde simplemente al valor en CPS del máximo del pico. En el caso de Co se muestra la señal correspondiente al pico asociado a Co metálico, y la del pico principal de CoO , cada uno asociado a una energía de enlace. También se analizan dos picos en el caso de oxígeno, el asociado a la contaminación superficial con C y/o H, y el correspondiente a óxidos metálicos (de Co, Ag o Mg, en este caso)

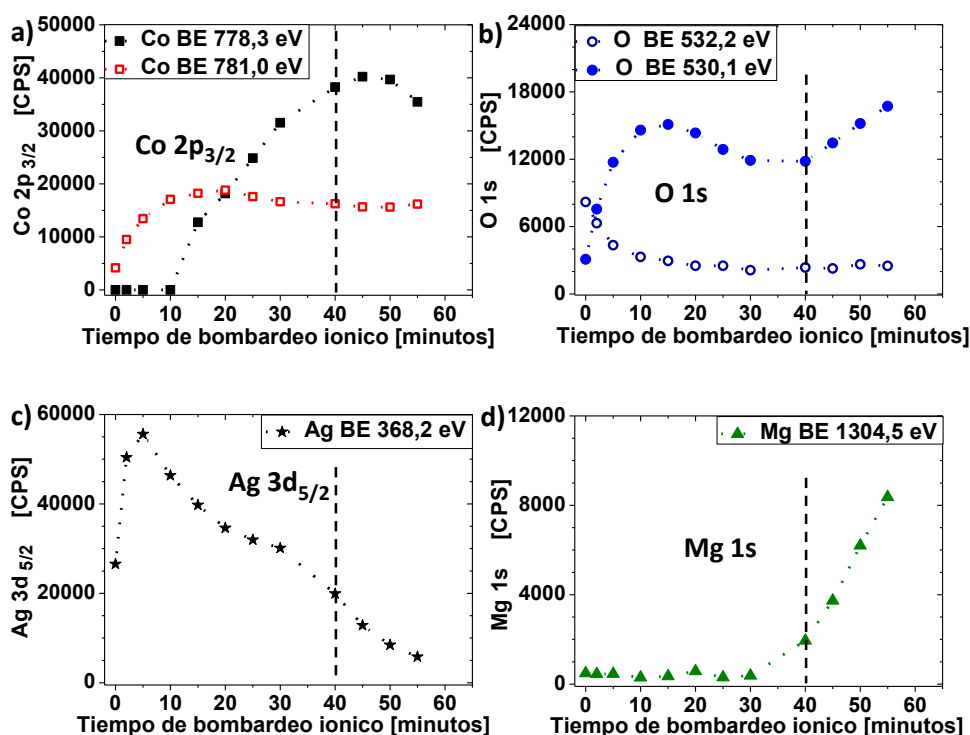


Figura 6.22. Evolución del valor del máximo (en CPS) de distintos picos, frente al tiempo de bombardeo iónico, para: a) $\text{Co } 2p_{3/2}$, b) $\text{O } 1s$, c) $\text{Ag } 3d_{5/2}$ y d) $\text{Mg } 1s$ en la muestra (32ML Co).

La Figura 6.22 ilustra los principales rasgos de la evolución de los picos de Co y O que se han ido esbozando antes: hasta un tiempo de bombardeo de 15 minutos no se aprecia $\text{Co } 2p_{3/2}$ metálico (BE = 778.3 eV); mientras tanto se observa un incremento de CoO (BE = 781.0 eV). A partir de 15 minutos, el pico de Co metálico crece progresivamente hasta llegar a un máximo tras 45 minutos de bombardeo y se mantiene estable hasta 50 minutos, para disminuir después, coincidiendo con el

aumento de Mg(1s) y del pico O(1s) (BE = 530.1 eV) ligado al Mg del MgO. Por otro lado, la señal de CoO (BE = 781.0 eV) crece inicialmente hasta alcanzar un máximo tras 20 minutos de bombardeo, para disminuir levemente y mantenerse después constante. El incremento inicial está ligado al aumento del pico O 1s (BE = 530.1 eV) al ir eliminando la contaminación superficial. Al no distinguirse en pico del espectro de O (1s) (BE = 530.1 eV) la señal asociada a Mg, Co o Ag, su evolución se discute considerando la estos metales. El pico de O (1s) asociado a la contaminación (BE = 532.2 eV), está presente solo inicialmente y decae tras los primeros minutos de bombardeo.

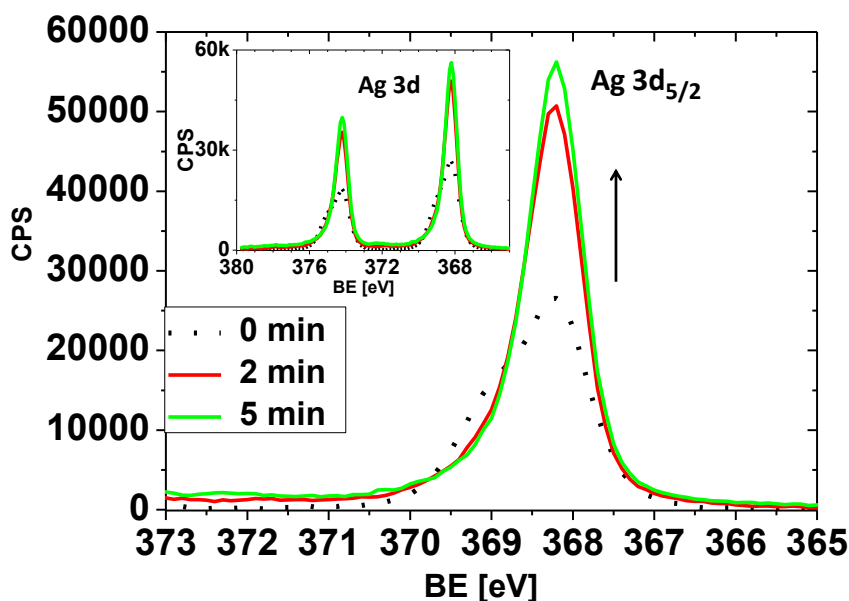


Figura 6.23. Espectros de Ag (3d 5/2) correspondientes a tiempos de bombardeo iónico entre 0 y 5 minutos para la muestra (32ML Co). Los respectivos espectros completos (de las dos ramas de Ag 3d) se muestran en la gráfica insertada.

Para el caso de Ag 3d_{5/2} (BE = 368.2 eV), [Figura 6.22 c](#)), se produce un aumento inicial al eliminar la contaminación de C e H en el primer bombardeo. La señal de Ag llega así a un máximo tras 5 minutos de bombardeo; esa profundidad de análisis corresponde probablemente a la capa protectora final de 3 nm de espesor que tiene la muestra. En la [Figura 6.23](#) se representan los espectros de Ag 3d_{5/2}, ilustrando ese rápido incremento de señal; lo mismo ocurre en la rama Ag 3d_{3/2} (ver espectros en la gráfica insertada). En el primer espectro (0 minutos) se aprecia la existencia, a energías de enlace superiores, de un pico adicional, que está relacionado con contaminación con C e H. A partir del máximo de señal obtenido tras 5 min de bombardeo la señal de Ag empieza a disminuir de forma progresiva ([Figura 6.22 c](#))) hasta prácticamente desaparecer, detectándose un cambio en el ritmo de decaimiento en torno a 30

minutos. Teniendo en cuenta los resultados de la Figura 22 para el resto de elementos, y el mayor recorrido libre medio de los electrones (y por tanto mayor profundidad de análisis) para el pico de Ag 3d 5/2, ese cambio puntual en el ritmo de decaimiento probablemente se debe a que la profundidad de muestra analizada en esos tiempos de bombardeo corresponde a la capa “buffer” de Ag depositada entre las capas de Co y el sustrato de MgO. Este cambio también es visible en los espectros de la [Figura 6.24](#).

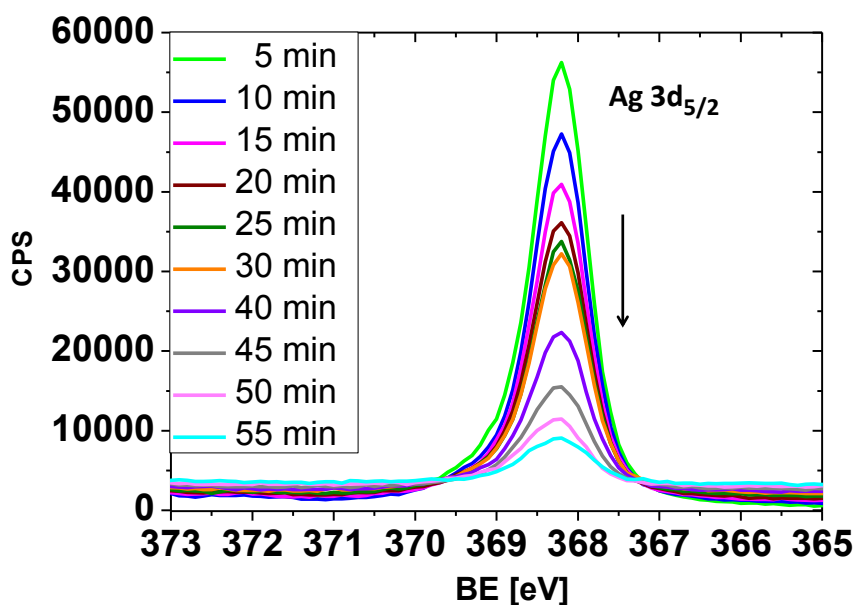


Figura 6.24. Espectros de Ag (3d 5/2) correspondientes a tiempos de bombardeo iónico entre 5 y 55 minutos para la muestra (32ML Co).

A partir de las medidas y análisis realizados mediante XPS (perfiles de composición en profundidad) de la muestra (32ML Co) concluimos que:

- ✓ Existe contaminación superficial debida a compuestos con C e H en los picos de Ag y O.
- ✓ Se detecta señal de Ag no sólo en la capa protectora final y “buffer” inicial, sino a lo largo de toda la profundidad de la lámina de Co depositada. Aunque la señal de Ag disminuye progresivamente a medida que se profundiza más, hasta llegar a la capa mediadora anterior al sustrato, la presencia de señal de Ag a lo largo de toda la profundidad analizada probablemente se debe a la presencia de átomos o agregados de Ag entre o alrededor de los agregados de Co.
- ✓ Se detecta óxido de Co, en concreto CoO, en la región cercana a la superficie en contacto con la atmósfera. De hecho, en las primeras capas solo se detecta CoO.

- ✓ La señal de CoO disminuye después ligeramente, manteniéndose luego prácticamente estable a lo largo de toda la profundidad analizada (una cantidad pequeña, pero no despreciable de CoO)
 - ✓ La señal de Co metálico aumenta significativamente al profundizar en la muestra.
 - ✓ No se observa un aumento de la señal de CoO al llegar a la capa mediadora o “buffer” de Ag cercana al MgO. Es decir, la oxidación del Co no se producen este caso por migración de oxígeno desde el sustrato, sino desde la superficie en contacto con la atmósfera.
- Multicapa [Ag₁₆/Co₄]_{x8}; (4/16) en notación abreviada.

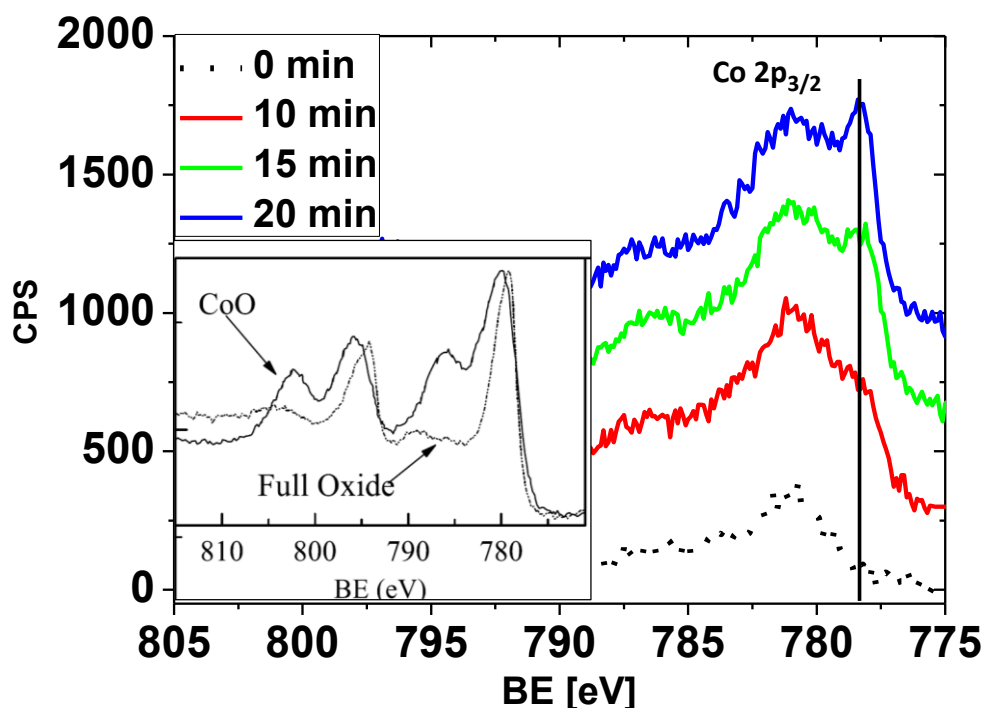


Figura 6.25. Espectros de Co (2p_{3/2}) correspondientes a la muestra (4/16) para diferentes tiempos de bombardeo iónico: desde 0 hasta 20 minutos. Inserción: espectros reportados para CoO y para Co₃O₄ (“Full Oxide”).⁵²

Para la muestra (4/16) representamos en la [Figura 6.25](#) los espectros de o (2p 3/2) con tiempos de bombardeo desde 0 minutos hasta 20 minutos. Igual que se hizo en la muestra anterior, para facilitar la visualización y el análisis, los espectros están desplazados entre ellos. Analizando los espectros de la figura se ve la evolución de los dos picos asociados al CoO (BE = 781.0 eV asociada al pico principal) aumentando

según profundizamos en la muestra. También se aprecia un aumento mayor de este pico al pasar del primer espectro (0 minutos) al segundo (10 minutos) debido a la contaminación de C e H presente en la superficie. Estos picos se asocian a CoO, tal y como vemos en el gráfico insertado en la [Figura 6.25](#).^{52,53} Por otro lado desde el espectro con 10 minutos de bombardeo ya se aprecia un pico con una energía de enlace de 778.3 eV que corresponde al Co metálico (Co2p_{3/2}) que aumenta progresivamente según profundizamos en la muestra.

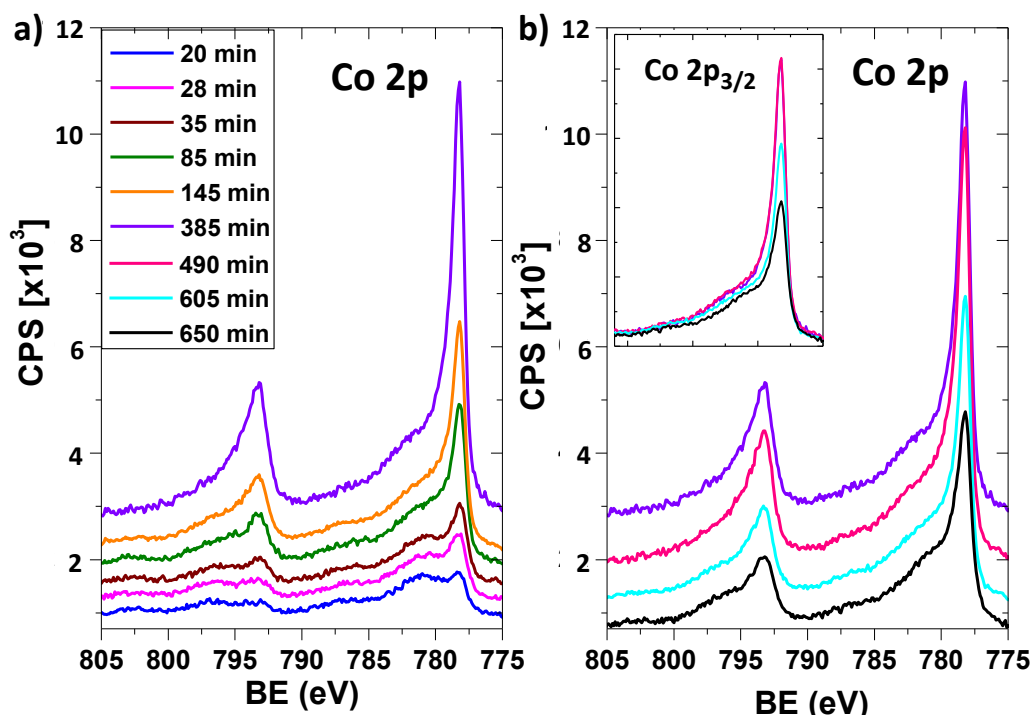


Figura 6.26. Espectros de Co (2p_{3/2}) correspondientes a la muestra (4/16) para diferentes tiempos de bombardeo iónico: a) desde 20 hasta 385 minutos; b) desde 385 hasta 650 minutos.

Continuando con la evolución del pico de Co metálico se representa en la [Figura 6.26 a\)](#) y [b\)](#) los diferentes espectros desde 20 minutos hasta 650 minutos de bombardeo. El pico de Co metálico aumenta hasta un tiempo de bombardeo de 385 minutos ([Figura 6.26 a\)](#)) y en la [Figura 6.26 b\)](#), donde están representados el resto de espectros hasta un tiempo de bombardeo de 650 minutos, se produce una disminución de la cantidad de Co metálico. Si nos fijamos en la gráfica insertada en la [Figura 6.26 b\)](#) donde están los espectros de dicha figura sin realizar ningún desplazamiento en el eje Y, apreciamos que el Co metálico permanece constante desde el espectro realizado con un bombardeo de 385 minutos hasta el que corresponde a 490 minutos. Desde este punto el Co metálico disminuye.

La [Figura 6.27](#) muestra el análisis de componentes (deconvolución) para el espectro de $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ correspondiente a 20 minutos de bombardeo ([Figura 6.25](#)).

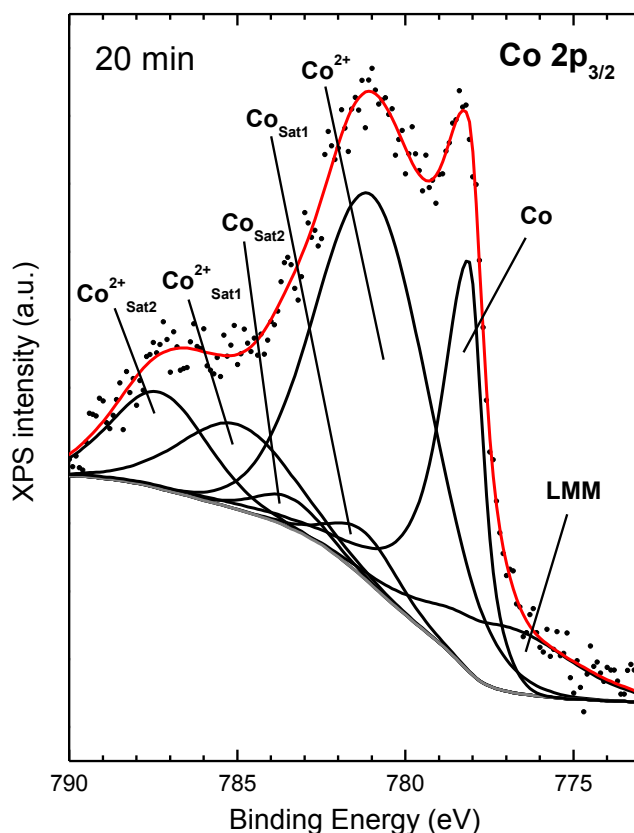


Figura 6.27. Deconvolución del espectro de $\text{Co}(2\text{p}_{3/2})$ obtenido tras 20 minutos de bombardeo iónico en la muestra (4/16).

Al igual que en la [Figura 6.21 a\)](#) el ajuste en la [Figura 6.27](#) engloba las componentes del Co metálico (pico asimétrico - Co, pico Auger - LMM y dos picos de plasmones - Sat_1 - Sat_2) y las componentes Co^{2+} debidas a la presencia de CoO .

En la [Figura 6.28](#) se realiza la deconvolución del espectro con 490 minutos de bombardeo, representado en la [Figura 6.26 b\)](#). El ajuste engloba las componentes del Co metálico (pico asimétrico - Co, pico Auger - LMM y dos picos de plasmones - Sat_1 - Sat_2) y las componentes Co^{2+} debidas a la presencia de CoO .

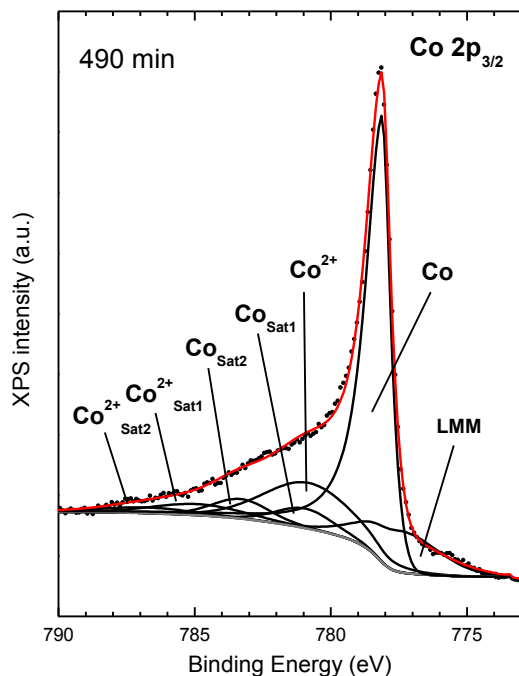


Figura 6.28. Deconvolución del espectro de Co(2p_{3/2}) obtenido tras 490 minutos de bombardeo iónico en la muestra (4/16).

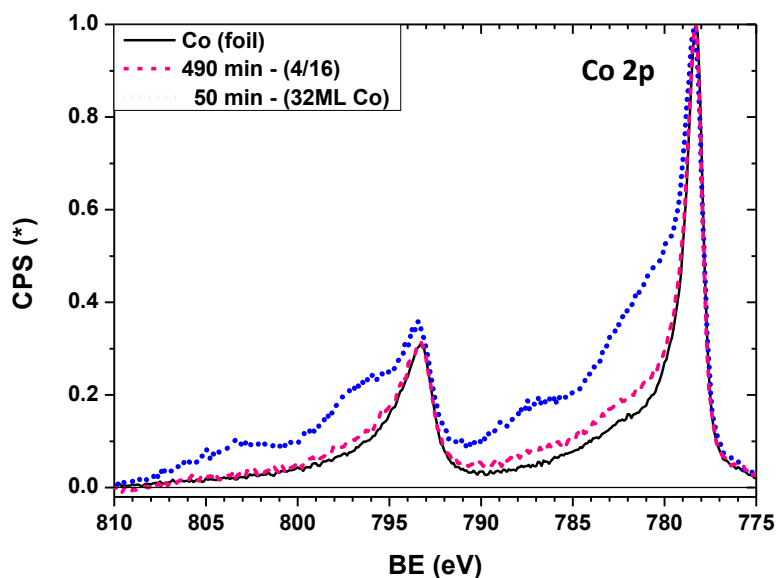


Figura 6.29. Espectros de Co (2p), normalizados a la señal del máximo del pico de Co metálico, correspondientes a tres muestras: lámina de Co metálico (línea de color negro), multicapa (4/16) tras 490 minutos de bombardeo iónico (línea rosa), y muestra de referencia (32ML Co) tras 50 minutos de bombardeo (línea de color azul).

Profundizando en el análisis de los espectros de Co, en la [Figura 6.29](#) comparamos uno de los espectros con mayor cantidad de Co metálico, el de 490 minutos de bombardeo, con un espectro realizado en una lamina de Co masivo limpia, ambos normalizados, y se aprecia la existencia aun de CoO para la muestra (4/16) a esa profundidad. Además en esta grafica se representa, para la muestra de referencia (32ML Co), un espectro normalizado donde la cantidad de Co es máxima (50 minutos de bombardeo) donde se observa también CoO a esa profundidad, como se había concluido anteriormente. Comparando este espectro con el de la muestra (4/16), la cantidad de oxido presente es superior para la muestra (32ML Co).

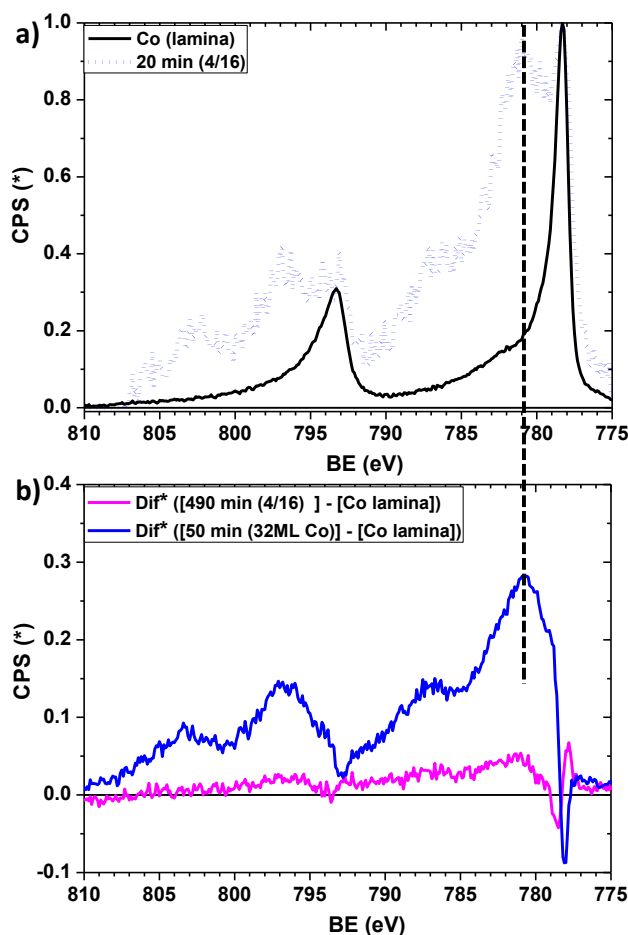


Figura 6.30. Espectros de Co (2p), normalizados a la señal del máximo del pico de Co metálico, correspondientes a: una lámina de Co metálico; la multicapa (4/16) tras 20 minutos de bombardeo iónico. b) Diferencia entre el espectro de la muestra (4/16) tras 490 minutos de bombardeo y el de la lámina metálica; diferencia entre el espectro de la muestra (32ML Co) tras 50 minutos de bombardeo y el espectro de la lámina de Co.

De manera más clara queda confirmada la diferencia entre ambas muestras en la [Figura 6.30 b](#)) donde están representados ambos espectros restándoles el espectro del Co masivo. En la [Figura 6.30 a](#)) se aprecia la cantidad de CoO presente en el espectro de la muestra (4/16) con 20 minutos de bombardeo comparando con el espectro de Co masivo, ambos normalizados y nos permite confirmar de manera clara que el pico que aparece al realizar la diferencia en la [Figura 6.30 b](#)) para ambas muestras en una energía de enlace 781.0 eV es de CoO.

Al igual que en el análisis de la muestra (32ML Co), [Figura 6.22](#), en la [Figura 6.31](#) se representa para cada uno de los elementos involucrados la evolución del valor máximo del pico principal en CPS frente al tiempo de bombardeo en minutos.

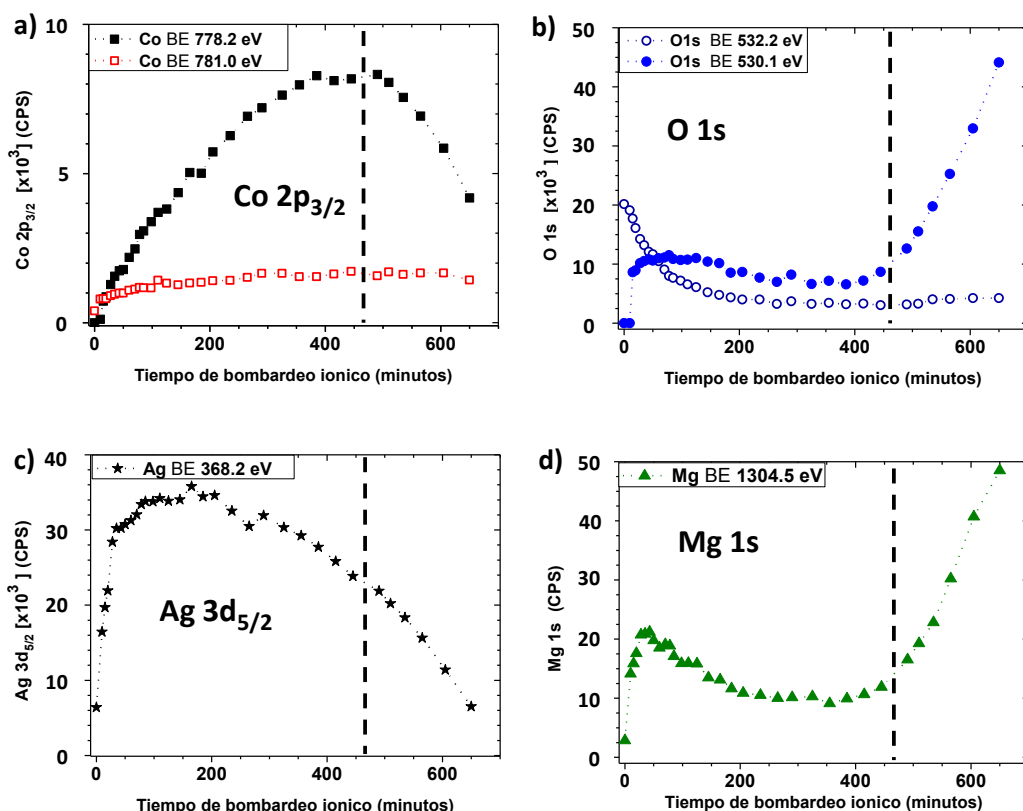


Figura 6.31. Evolución de la intensidad (en CPS) de diferentes picos, en función del tiempo de bombardeo iónico, para: a) Co $2p_{3/2}$, b) O $1s$, c) Ag $3d_{5/2}$ y d) Mg $1s$, en la muestra (4/16).

Analizando la [Figura 6.31 a](#)) se observa de manera clara un incremento en la cantidad de Co $2p_{3/2}$ metálico (BE = 778.3 eV) hasta llegar a un tiempo de bombardeo de 385 minutos donde alcanza un valor máximo que permanece constante hasta los 490 minutos de bombardeo a partir del cual empieza a decrecer. El pico asociado al CoO (BE = 781.0 eV) debido a la contaminación superficial aumenta de manera

brusca al principio y acaba llegando a un valor contante que se mantiene durante los diferentes bombardeos hasta decrecer levemente al final. Hay que puntualizar al igual que en el análisis realizado en la muestra 32ML Co que el pico de Co metálico es asimétrico y al aumentar contribuye aumentando el de CoO, al permanecer éste constante y aumentar el pico de Co metálico necesariamente el CoO disminuye.

En la [Figura 6.31 b\)](#) está representado la evolución de los picos asociados al O 1s cuyos espectros están en la [Figura 6.32 a\)](#) y [b\)](#). Se observan dos picos, por un lado un pico de con BE = 532.2 eV asociado a la contaminación presente que disminuye según aumenta el tiempo de bombardeo y otro pico con BE = 530.1 eV asociado a la Ag, Co y Mg. El primer pico disminuye en los primeros bombardeos y con una energía de enlace de 532.2 eV esta liado a la contaminación presente en la superficie. El segundo pico con una energía de enlace de 530.1 eV esta liagado al O del CoO, Ag₂O y MgO siendo indistinguibles. El aumento inicial en los primeros minutos de bombardeo está ligado al aumento del CoO, Ag₂O y MgO.

El incremento asociado al Co esta corroborado por el análisis de la [Figura 6.31 a\)](#); el relacionado con la Ag requiere el análisis de la [Figura 6.31 c\)](#) cuyos espectros se muestras en la [Figura 6.33 a\)](#) y [b\)](#) donde se observa la evolución del pico de Ag 3d_{5/2} con BE = 368.2 eV. Tanto su oxido como la Ag metálica prácticamente tienen la misma energía de enlace y ambos picos son indistinguibles. Claramente se produce un aumento en la cantidad de Ag metálica según se profundiza en la muestra llegando a un valor, con 85 minutos de bombardeo, donde se mantiene contante hasta que decrece a partir de 205 minutos de bombardeo. El oxido de Ag (Ag₂O) estaría presente en los primeros bombardeos donde los picos en la [Figura 6.33 a\)](#) son algo menos simétricos y posteriormente decrece dando lugar a picos simétricos aparte de más elevados indicando ese aumento de Ag metálica.

En el caso del O asociado al sustrato MgO requiere del análisis de la [Figura 6.31 d\)](#) donde se ve la evolución del pico de Mg 1s donde se aprecia el incremento del Mg y por lo tanto el aumento del O 1s con BE 530.1 eV. Continuando con el análisis de este pico de O 1s de la [Figura 6.31 b\)](#) llega a un máximo con 35 minutos de bombardeo y se mantiene constante hasta 125 minutos de bombardeo y empieza a disminuir debido principalmente a una disminución del CoO. A los 490 minutos de bombardeo el pico de O 1s, BE = 530.1 eV, aumenta debido al sustrato, corroborándose con el aumento del pico asociado al Mg 1s, BE = 1304.5 eV, ([Figura 6.31 d\)](#)) coincidiendo con la disminución del Co 2p_{3/2} metálico ([Figura 6.31 a\)](#)) y el cambio de pendiente en el pico de Ag 3d_{5/2} ([Figura 6.31 c\)](#)) asociado a la capa “buffer” entre el sustrato y la primera capa de Co.

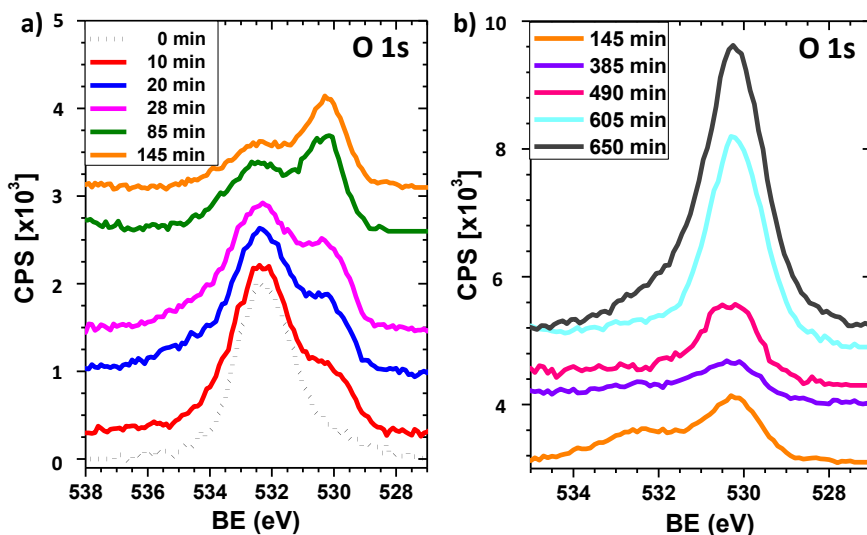


Figura 6.32. Espectros $O(1s)$ correspondientes a la muestra (4/16) tras tiempos de bombardeo iónico a) entre 0 y 145 minutos; y b) desde 145 hasta 650 minutos.

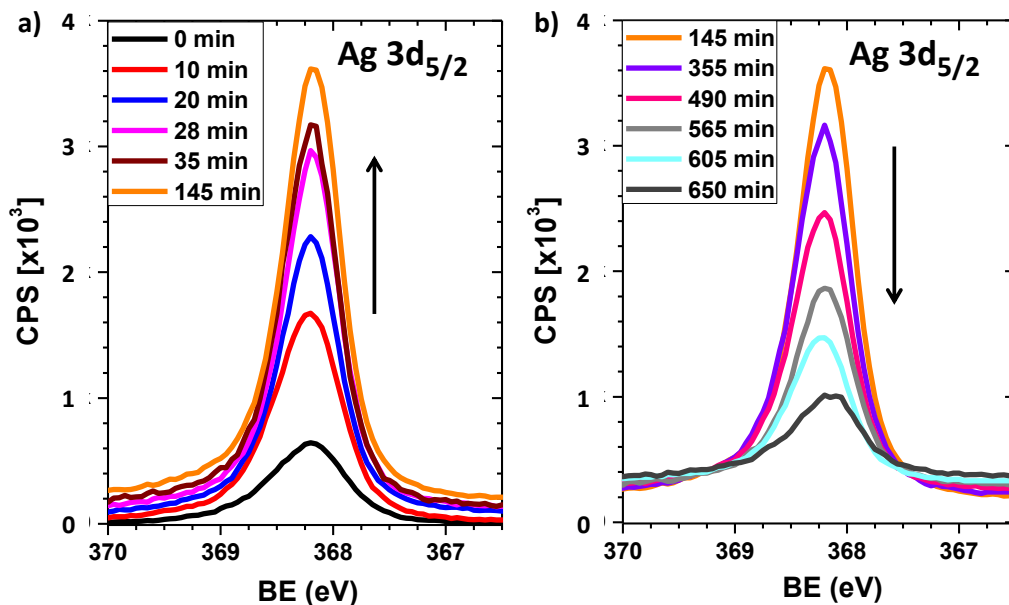


Figura 6.33. Espectros de Ag ($3d\ 5/2$) correspondientes a la muestra (4/16) tras tiempos de bombardeo iónico a); entre 0 y 145 minutos; b) de 145 hasta 650 minutos.

En la Figura 6.34 se puede apreciar la diferencia entre los espectros de Ag de la muestra (4/16) con 0 minutos de bombardeo y el equivalente para la muestra (32ML Co). La cantidad de oxido/ presente en la muestra (32ML Co) es mucho mayor que en la muestra (4/16). Como referencia

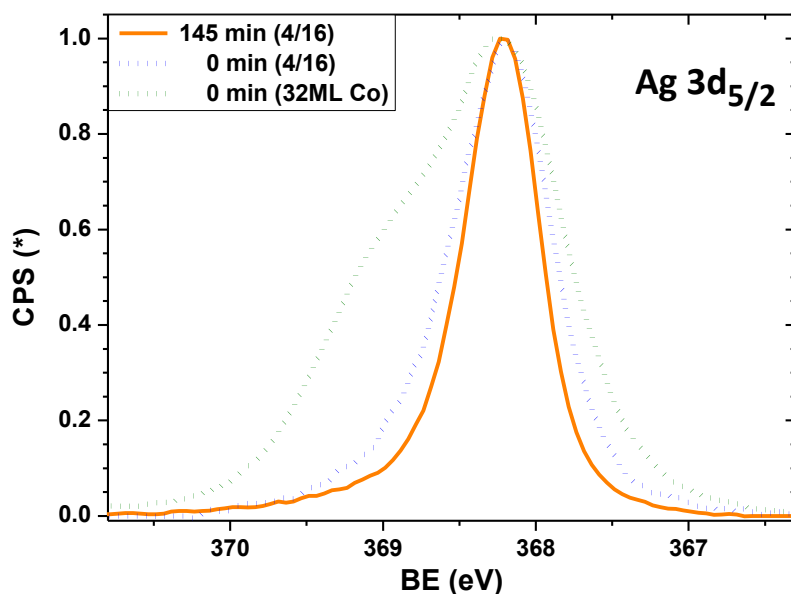


Figura 6.34. Espectros de Ag(3d 5/2), normalizaos a la señal del máximo del pico de Ag metálica, para: la superficie inicial de la multicapa (4/16) y tras 145 minutos de bombardeo; para la superficie inicial de la muestra de referencia (32ML Co).

A partir de las .medidas y análisis realizados mediante XPS (perfiles de composición en profundidad) de la muestra (4/16) concluimos que:

- ✓ Existe contaminación superficial debida a compuestos con C e H en los picos de Ag y O,
- ✓ Se detecta Ag en todo el espesor de la multicapa, disminuyendo a partir del espectro cuyo tiempo de bombardeo es de 145 min, consistente con el recorrido libre medio de los electrones de Ag que es mayor que los del resto de elementos presentes en la muestra,
- ✓ Se detecta oxido de Co, en concreto de CoO, en la región cercana a la superficie en contacto con la atmosfera. En cuanto se empieza a limpiar la contaminación superficial aparece Co metálico,
- ✓ A medida que aumentamos el análisis en profundidad, aumenta claramente la cantidad de Co metálico y disminuye la cantidad de CoO, aunque siempre se detecta una muy pequeña cantidad de CoO,
- ✓ La cantidad de oxido que se detecta en la muestra (4/16) es bastante menor que la observada en la muestra (32ML Co),

- ✓ *No se observa un aumento de CoO al llegar a la capa mediadora “buffer” de Ag y el MgO; es decir, la oxidación del Co se produce desde la superficie en contacto con la atmósfera,*
- ✓ *Al avanzar en el análisis en profundidad en la multicapa no se ven oscilaciones claras de la señal de Ag y de Co que pudieran asociarse a los diferentes periodos; esto puede ser debido a las diferencias existentes en los recorridos libres medios de los electrones para el Co y Ag y las diferencias en las eficiencias de “sputtering” de Ag y Co que enmascaran la alternancia Co/ Ag.*

6.4: Conclusiones.

Tras los análisis de las medidas magnéticas y XPS se concluye que:

- ✓ las medidas de XPS de la muestra (32ML Co) confirman la presencia de una cantidad no despreciable de Ag coexistiendo a la misma profundidad nominal desde la superficie de la muestra con los agregados de Co avalando así a un escenario similar al de las muestras del grupo III: con agregados de Co tipo ferromagnético muy cercanos entre si y distribuidos en una matriz de Ag en la que pueden estar embebidos átomos o pequeños “clusters” de Co. Esto da base a una explicación para la formación de una intercara **FM/SG-like Co** y el efecto de EB.
- ✓ la cantidad y el tipo de óxido de Co (CoO) detectado por XPS en las dos muestras analizadas (32ML Co y 4/16) es una base para una posible explicación del EB en ambas asociados a intercara **FM/AFM (Co/CoO)** y **FM/SG-likeCoO**. De hecho, probablemente es la causa del EB y H_C adicional observado en la muestra (32MLCo) y en las del grupo III cuando se miden bastante después de la fecha de crecimiento. Teniendo en cuenta que los espesores de Co en las muestras del grupo III no son elevados y el crecimiento del Co no es bidimensional como para formar una intercara FM/AFM continua ni en la muestra de referencia y a que las temperaturas características de las muestras de este grupo observadas en las curvas ZFC/FC presentadas en el capítulo 4 están por debajo de sistemas **FM/AFM**,^[ref] queda descartado que el origen del EB sea debido a una intercara Co/CoO no pudiéndose descartar la intercara **FM/SG-likeCoO**.
- ✓ en la muestra (4/16) no se observa EB aunque existan Co y CoO. Puede ser debido a que pasado este tiempo la capa del primer periodo, desde la superficie, esté completamente oxidada y no exista intercara significativa Co/CoO mientras que en los siguientes periodos los agregados o nanopartículas de estén solo parcialmente oxidados con una estructura nucleo-corteza (“core-shell”) pero sin la suficiente cristalinidad para dar EB.

- ✓ en las muestras del grupo III donde si tenemos EB y existe CoO, incluyendo la muestra de referencia (32ML Co) en su medida más reciente, podría ser debido a que los núcleos de Co están mucho más cercanos entre si y la cantidad cristalina del óxido en la corteza es mayor. A esto contribuye la existencia de menos Ag entre ellos y menos capas de Ag que protejan las sucesivas capas de Co que aun siendo menos son de mayor espesor nominal.

Con todo esto las dos hipótesis que forman la base de una posible explicación del efecto de EB, **FM/SG-likeCo** y **FM/SG-likeCoO**, son factibles. Aunque después del crecimiento en un tiempo corto la existencia de una intercara **FM/SG-likeCoO** es débil o inexistente, pasado el tiempo (meses) queda confirmada la formación de ésta.

Referencias:

- 1 J Nogues and IK Schuller, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **192** (2), 203 (1999).
- 2 WH MEIKLEJOHN, J. Appl. Phys. **33** (3), 1328 (1962).
- 3 WH MEIKLEJOHN and CP BEAN, Physical Review **105** (3), 904 (1957).
- 4 EP WOHLFARTH, Advances in Physics **8** (30), 87 (1959).
- 5 JS KOUVEL, Journal of Physics and Chemistry of Solids **24** (7), 795 (1963).
- 6 NH MARCH, P LAMBIN, and F HERMAN, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **44** (1-2), 1 (1984).
- 7 WH MEIKLEJOHN and CP BEAN, Physical Review **102** (5), 1413 (1956).
- 8 TJ MORAN, JM GALLEG0, and IK SCHULLER, J. Appl. Phys. **78** (3), 1887 (1995).
- 9 R JUNGBLUT, R COEHOORN, MT JOHNSON, JA DESTEGGE, and A REINDERS, J. Appl. Phys. **75** (10), 6659 (1994).
- 10 M TAKAHASHI, A YANAI, S TAGUCHI, and T SUZUKI, Japanese Journal of Applied Physics **19** (6), 1093 (1980).
- 11 F.S. Luborsky, Electro-Technology **107** (1962).
- 12 AA GLAZER, RI TAGIROV, and AP POTAPOV, JETP Letters-USSR **15** (7), 259 (1972).
- 13 PJ VANDERZAAG, RM WOLF, AR BALL, C BORDEL, LF FEINER, and R JUNGBLUT, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **148** (1-2), 346 (1995).
- 14 WC CAIN and MH KRYDER, J. Appl. Phys. **67** (9), 5722 (1990).
- 15 Y Suzuki, RB vanDover, EM Gyorgy, JM Phillips, and RJ Felder, Physical Review B **53** (21), 14016 (1996).
- 16 JX Shen and MT Kief, J. Appl. Phys. **79** (8), 5008 (1996).

- 17 C SCHLENKER and R BUDER, Czechoslovak Journal of Physics
Section B **B 21** (4-5), 506 (1971).
- 18 S Soeya, H Hoshiya, K Meguro, and H Fukui, Applied Physics Letters
71 (23), 3424 (1997).
- 19 B AKTAS, Y ONER, and HZ DURUSOY, Journal of Magnetism and
Magnetic Materials **119** (3), 339 (1993).
- 20 NM SALANSKY, KHRUSTAL.BP, AS MELNIK, SALANSKA.LA,
and SINEGUBO.ZI, Thin Solid Films **4** (2), 105 (1969).
- 21 DM LIND, SP TAY, SD BERRY, JA BORCHERS, and RW ERWIN,
J. Appl. Phys. **73** (10), 6886 (1993).
- 22 AR Ball, AJG Leenaers, PJ vanderZaag, KA Shaw, B Singer, DM Lind,
H Frederikze, and MT Rekvelde, Applied Physics Letters **69** (4), 583
(1996).
- 23 B DIENY, VS SPERIOSU, SSP PARKIN, BA GURNEY, DR
WILHOIT, and D MAURI, Physical Review B **43** (1), 1297 (1991).
- 24 B KUHLOW, M LAMBECK, SCHROEDE.H, and J WORTMANN,
Zeitschrift Fur Angewandte Physik **32** (1), 54 (1971).
- 25 BH Miller and ED Dahlberg, J. Appl. Phys. **81** (8), 5002 (1997).
- 26 GI FROLOV, AA GLAZER, SALANSKI.NM, and VN KROTENKO,
Physics of Metals and Metallography-Ussr **28** (5), 11 (1969).
- 27 V Strom, BJ Jonsson, KV Rao, and D Dahlberg, J. Appl. Phys. **81** (8),
5003 (1997).
- 28 AA GLAZER, AP POTAPOV, RI TAGIROV, and YS SHUR, Physica
Status Solidi **16** (2), 745 (1966).
- 29 MF GILLIES, JN CHAPMAN, and JCS KOOLS, J. Appl. Phys. **78** (9),
5554 (1995).
- 30 P Miltenyi, M Gruyters, G Guntherodt, J Nogues, and IK Schuller,
Physical Review B **59** (5), 3333 (1999).
- 31 T TERASHIMA and Y BANDO, Thin Solid Films **152** (3), 455 (1987).
- 32 R JUNGBLUT, R COELHOORN, MT JOHNSON, C SAUER, PJ
VANDERZAAG, AR BALL, TGSM RIJKS, J DESTEGGE, and A
REINDERS, Journal of Magnetism and Magnetic Materials **148** (1-2),
300 (1995).
- 33 P.A. Beck, Progress in Materials Science **23**, 49 (1978).
- 34 J.A. Mydosh, AIP Conference Proceedings **24** (1975).
- 35 T IWATA, K KAI, T NAKAMICHI, and M YAMAMOTO, Journal of
the Physical Society of Japan **28** (3), 582 (1970).
- 36 JS KOUVEL, Journal of Physics and Chemistry of Solids **21** (1-2), 57
(1961).
- 37 JS KOUVEL and CD GRAHAM, Journal of Physics and Chemistry of
Solids **11** (3-4), 220 (1959).
- 38 W ABDULRAZZAQ and M WU, J. Appl. Phys. **69** (8), 5078 (1991).

- 39 IA CAMPBELL, H HURDEQUINT, and F HIPPERT, *Physical*
40 *Review B* **33** (5), 3540 (1986).
- 41 RB GOLDFARB, KV RAO, FR FICKETT, and HS CHEN, *J. Appl.*
42 *Phys.* **52** (3), 1744 (1981).
- 43 H MORITA, H HIROYOSHI, and K FUKAMICHI, *Journal of Physics*
44 *F-Metal Physics* **16** (4), 507 (1986).
- 45 V Korenivski, RB vanDover, Y Suzuki, EM Gyorgy, JM Phillips, and
46 RJ Felder, *J. Appl. Phys.* **79** (8), 5926 (1996).
- 47 AA Timopheev, I Bdikin, AF Lozenko, OV Stognei, AV Sitnikov, AV
48 Los, and NA Sobolev, *J. Appl. Phys.* **111** (12) (2012).
- 49 S LINDEROTH, L BALCELLS, A LABARTA, J TEJADA, PV
50 HENDRIKSEN, and SA SETHI, *Journal of Magnetism and Magnetic*
51 *Materials* **124** (3), 269 (1993).
- 52 M Ali, P Adie, CH Marrows, D Greig, BJ Hickey, and RL Stamps,
53 *Nature Materials* **6** (1), 70 (2007).
- 54 J Alonso, ML Fdez-Gubieda, G Sarmiento, J Chaboy, R Boada, AG
55 Prieto, D Haskel, MA Laguna-Marco, JC Lang, C Meneghini, LF
56 Barquin, T Neisius, and I Orue, *Nanotechnology* **23** (2) (2012).
- 57 DL Peng, K Sumiyama, T Hihara, S Yamamuro, and TJ Konno,
58 *Physical Review B* **61** (4), 3103 (2000).
- 59 JM Riveiro, JA De Toro, JP Andres, JA Gonzalez, T Munoz, and JP
Goff, *Applied Physics Letters* **86** (17) (2005).
- S Chandra, H Khurshid, WF Li, GC Hadjipanayis, MH Phan, and H
Srikanth, *Physical Review B* **86** (1) (2012).
- S GANGOPADHYAY, GC HADJIPANAYIS, CM SORENSEN, and
KJ KLABUNDE, *J. Appl. Phys.* **73** (10), 6964 (1993).
- B Martinez, X Obradors, L Balcells, A Rouanet, and C Monty, *Physical*
Review Letters **80** (1), 181 (1998).
- D Cabrera-German, G Gomez-Sosa, and A Herrera-Gomez, *Surf.*
Interface Anal. **48** (5), 252 (2016).
- MC Biesinger, BP Payne, AP Grosvenor, LWM Lau, AR Gerson, and
RS Smart, *Applied Surface Science* **257** (7), 2717 (2011).
- WB Rui, Y Hu, A Du, B You, MW Xiao, W Zhang, SM Zhou, and J
Du, *Scientific Reports* **5** (2015).
- L He, *J. Appl. Phys.* **109** (12) (2011).
- D Fiorani, L Del Bianco, AM Testa, and KN Trohidou, *Journal of*
Physics-Condensed Matter **19** (22) (2007).
- FT Yuan, JK Lin, YD Yao, and SF Lee, *Applied Physics Letters* **96**
(16) (2010).
- M Gibert, P Zubko, R Scherwitzl, J Iniguez, and JM Triscone, *Nature*
Materials **11** (3), 195 (2012).
- KD Usadel and U Nowak, *Physical Review B* **80** (1) (2009).

Capítulo 7: Conclusiones generales.

Capítulo 7: Conclusiones generales.

Los resultados experimentales obtenidos en la tesis permiten concluir que:

1) Sobre superficies limpias y ordenadas de sustratos monocristalinos MgO(001) es posible obtener multicapas de Co/Ag con bajos espesores nominales de Co por bicapa (rango sub-nanométrico) que presentan una estructura periódica correspondiente a un apilamiento coherente en la dirección perpendicular al plano del sustrato y una alta calidad cristalina de las capas, con estructura fcc (001). En estas multicapas, crecidas mediante MBE, las capas de Co no tienen carácter 2D, sino que son discontinuas en el plano y están constituidas fundamentalmente por nanopartículas (NPs) / agregados de Co fcc (001) embebidos en una matriz monocristalina de Ag(001). La dispersión de la distribución de tamaños de estas NPs de Co es pequeña, por ejemplo, en muestras donde se analizan 700 NPs que están distribuidas siguiendo una función log-normal, el valor del tamaño de la mayoría de las NPs (80) es de 1.6 nm y su FWHM es de 0.3 nm. El comportamiento magnético de las multicapas aquí estudiadas es consistente con la morfología observada, y varía fundamentalmente con la concentración global de Co en la multicapa.

2) Las multicapas Co/Ag “más diluidas” (aquellas con menores concentraciones de Co (entre 0.06 y 0.12) y menor espesor nominal de Co por periodo (entre 0.5 y 2 ML-Co)) exhiben comportamientos tipo SSG (*super spin glass*) o “vidrio de super-espines”, para temperaturas inferiores que las identificadas en nuestro estudio de comportamiento crítico. El orden magnético SSG ha sido frecuentemente reportado en aleaciones metálicas granulares, donde el alto grado de desorden en las posiciones de las partículas magnéticas constituye un ingrediente clave de ese comportamiento colectivo. Las multicapas magnéticas ofrecen en principio un desorden reducido en comparación con los sólidos granulares, debido a la periodicidad que exhiben en la dirección perpendicular al plano de la película, por lo que la obtención de este resultado en multicapas Co/Ag es novedoso y significativo. El segundo ingrediente necesario para la observación del tipo de orden propuesto en estas muestras a baja temperatura es la existencia de interacciones entre las NPs de tipo competitivo (es decir, que con respecto a una partícula de referencia den lugar para ciertas direcciones y distancias a interacciones imanadoras y para otras direcciones y distancias a interacciones desimanadoras). Nuestra propuesta es que, sin excluir una posible contribución del canje, las interacciones competitivas provienen del acoplo dipolar.

3) Las multicapas con mayores concentraciones de Co y mayores espesores nominales de Co por periodo presentan endurecimiento magnético y desplazamientos en los ciclos de histéresis del tipo de los asociados al efecto de anisotropía inducida por campo o “*exchange bias*” (E.B). En base a los resultados obtenidos, tal fenomenología puede ser debida bien a capas cuasi-continuas de óxido de Co (CoO) recubriendo al Co metálico o bien a la presencia de un vidrio de espín asociado a átomos de Co difundidos en la matriz de Ag.

